

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 1 年 7 月 1 2 日
Date of Application:

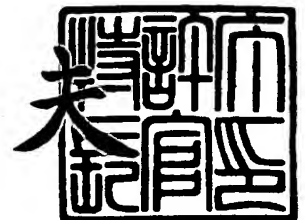
出 願 番 号 特 願 2 0 0 1 - 2 1 2 6 8 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 1 - 2 1 2 6 8 9]

出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-12831

【提出日】 平成13年 7月12日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08G 61/08

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 荒木 孝之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 石川 卓司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 久米 拓司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 山本 明典

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要

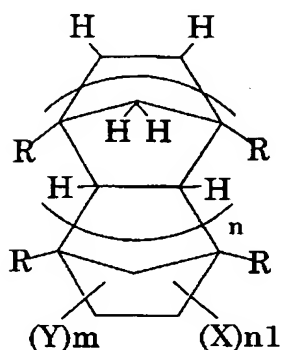
【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素ノルボルネン誘導体の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)：

【化1】



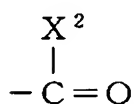
[式中、Xは同じかまたは異なり、いずれも

【化2】



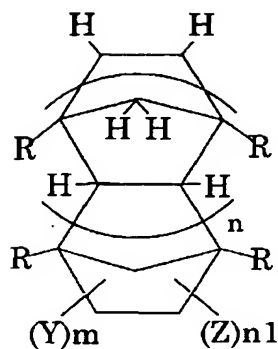
(式中、 X^1 は $-\text{COOR}^2$ または

【化3】



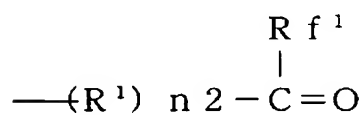
(R^2 は炭素数1～5のアルキル基、 X^2 はハロゲン原子)； R^1 は二価の有機基、 $n2$ は0または1)；Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；mは1～5の整数； $n1$ は1～5の整数；ただし $m+n1=6$ 〕で表されるノルボルネン誘導体と、式(1)中のXを Rf^1 (Rf^1 は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)に変換するフルオロアルキル化剤とを反応させることを特徴とする式(2)：

【化4】



[式中、Zは同じかまたは異なり、いずれも

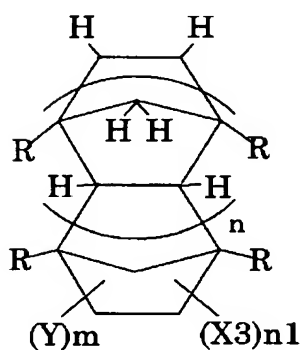
【化5】



(式中、Rf¹、R¹、n₂は前記と同じ) ; Y、R、n、m、n₁は前記と同じ]
] で表される含フッ素ケトン構造を有する含フッ素ノルボルネン誘導体の製造法。

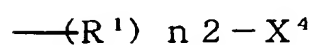
【請求項2】 式(3) :

【化6】



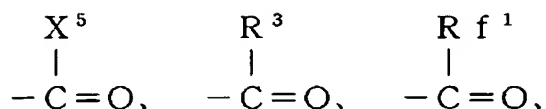
[式中、X³は同じか異なり

【化7】



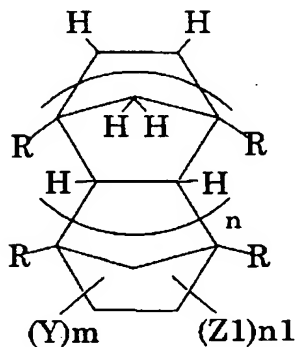
(式中、 X^4 は $-COOR^2$ または

【化8】



(式中、 R^2 は炭素数1～5のアルキル基； X^5 はハロゲン原子； R^3 はHまたは炭素数1～10の炭化水素基； R^{f1} は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)； R^1 は二価の有機基； n^2 は0または1)； Y は同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基； R は同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基； n は0～5の整数； m は1～5の整数； n^1 は1～5の整数；ただし $m+n^1=6$]で表される含フッ素ノルボルネン誘導体と、 X^4 に R^{f2} (R^{f2} は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)を導入するフルオロアルキル化剤とを反応させることを特徴とする式(4)：

【化9】



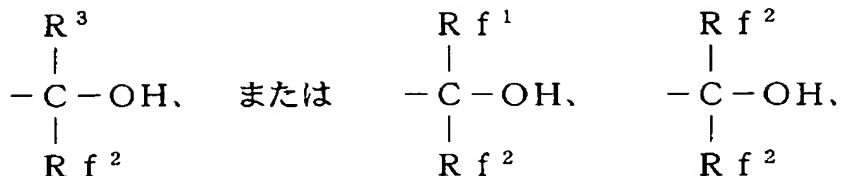
[式中、 Z^1 は同じか異なり

【化10】



(式中、 Z^2 は

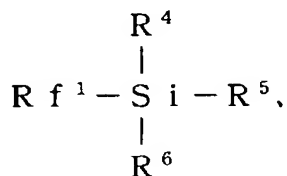
【化 1 1】



(式中、 $\text{R}^{\text{f}2}$ 、 $\text{R}^{\text{f}1}$ および R^3 は前記と同じ) ; R^1 は二価の有機基 ; n^2 は0または1) ; Y、R、n、mおよび n^1 は前記と同じ] で表される含フッ素3級アルコール構造を有する含フッ素ノルボルネン誘導体の製造法。

【請求項 3】 フルオロアルキル化剤が、

【化 1 2】

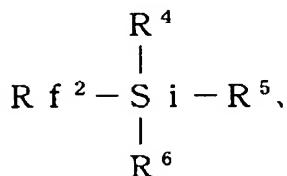


(式中、 $\text{R}^{\text{f}1}$ は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基 ; R^4 、 R^5 、 R^6 は同じかまたは異なり、炭素数1～10の炭化水素基) で表されるフルオロシラン化合物である請求項 1 記載の製造法

。

【請求項 4】 フルオロアルキル化剤が、

【化 1 3】

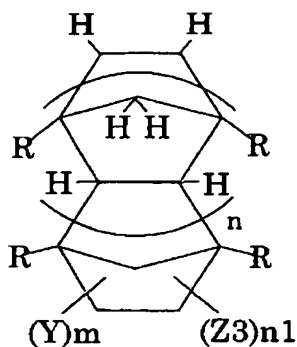


(式中、 $\text{R}^{\text{f}2}$ は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基 ; R^4 、 R^5 、 R^6 は同じかまたは異なり、炭素数1～10の炭化水素基) で表されるフルオロシラン化合物である請求項 2 記載の製造法

。

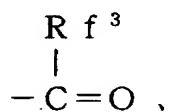
【請求項 5】 式 (5) :

【化 14】



[式中、Z³は同じかまたは異なり、いずれも

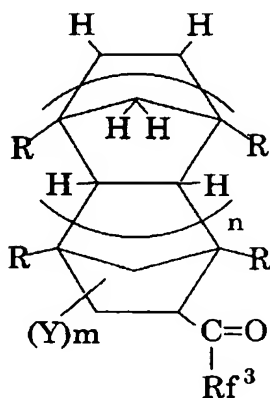
【化 15】



(式中、Rf³は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)；Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；mは1～5の整数；n1は1～5の整数；ただしm+n1=6]で表される含フッ素ケトン構造を有するノルボルネン誘導体。

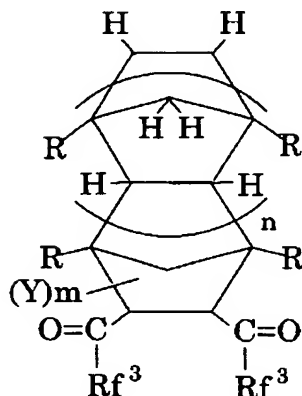
【請求項6】 式(6)：

【化 16】



(式中、 Rf^3 は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；mは1～5の整数)、または式(7)：

【化17】

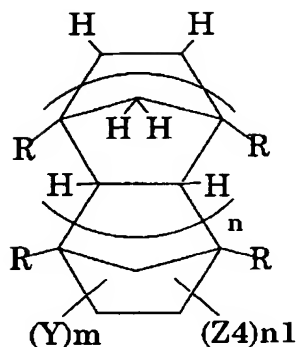


(式中、 Rf^3 は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；mは1～4の整数)で表される含フッ素ケトン構造を有するノルボルネン誘導体。

【請求項7】 式(5)、(6)、(7)において Rf^3 が CF_3 である請求項5または6記載の含フッ素ケトン構造を有するノルボルネン誘導体。

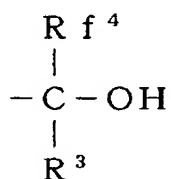
【請求項8】 式(8)：

【化18】



[式中、Z⁴は同じかまたは異なり、いずれも

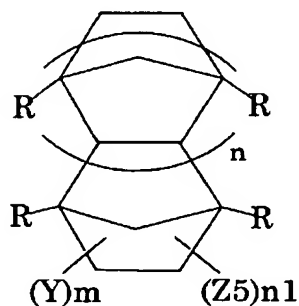
【化19】



(式中、R f⁴は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；R³はHまたは炭素数1～10の炭化水素基)；Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；mは1～5の整数；n₁は1～5の整数；ただしm+n₁=6]で表される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体。

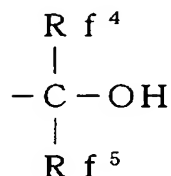
【請求項9】 式(9)：

【化20】



[式中、 Z^5 は同じかまたは異なり、いずれも

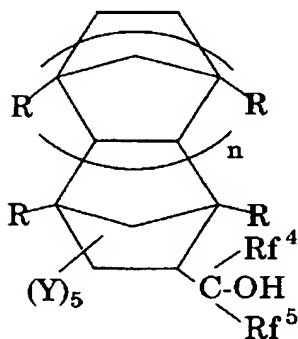
【化 2 1】



(式中、 Rf^4 、 Rf^5 は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)； Y は同じかまたは異なり、 H 、 F 、 Cl 、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基； R は同じかまたは異なり、 H または炭素数1～10のアルキル基； n は0～5の整数； m は1～5の整数； n_1 は1～5の整数；ただし $m+n_1=6$]で表される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体。

【請求項 10】 式 (10)：

【化 2 2】



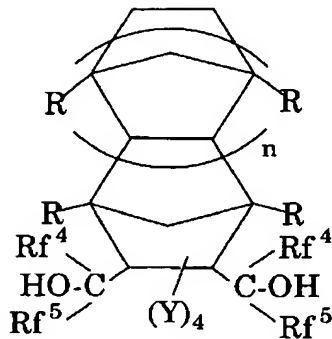
(式中、 Rf^4 、 Rf^5 は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)； Y は同じかまたは異なり、 H 、 F 、 Cl 、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基； R は同じかまたは異なり、 H または炭素数1～10のアルキル基； n は0～5の整数]で表される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体。

【請求項 11】 式 (9) または (10) において、置換基 Y の少なくとも

1つがFまたは炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基である請求項9または10記載の含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体。

【請求項12】 式(11)：

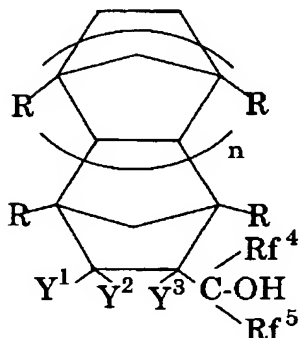
【化23】



(式中、Rf⁴、Rf⁵は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)；Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数]で表される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体。

【請求項13】 式(12)：

【化24】



(式中、Rf⁴、Rf⁵は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；Y¹、Y²、Y³は同じか

または異なり、H、F、C1、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数。ただし、Y¹、Y²、Y³の少なくとも1つはFまたは炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基である）で表される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体。

【請求項14】 式(12)においてY¹およびY²がH、Y³がFまたはCF₃である請求項13記載の含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体。

【請求項15】 式(12)においてY¹およびY²がF、Y³がFまたはCF₃である請求項13記載の含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体。

【請求項16】 R^{f4}およびR^{f5}がCF₃である請求項8～15のいずれかに記載の含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体。

【請求項17】 式(13)：



(式中、M1は請求項5～16に記載の含フッ素ノルボルネン誘導体から選ばれる少なくとも1種に由来する構造単位；M2は炭素数2または3のエチレン性単量体であって、フッ素原子を少なくとも1つ含有する含フッ素単量体から得られる構造単位；Nは構造単位M1、M2と共重合可能な単量体に由来する構造単位)で表わされるポリマー主鎖中に環構造を有する重合体であって、M1+M2=100モル%としたときM1/M2は30～70/30～70モル%比であり、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2を1～99モル%、構造単位Nを0～98モル%含む数平均分子量が500～1000000の含フッ素重合体。

【請求項18】 構造単位M2が、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデンおよびフッ化ビニルよりなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体から得られた構造単位である請求項17記載の含フッ素重合体。

【請求項19】 構造単位M2が、テトラフルオロエチレンまたはクロロト

リフルオロエチレンから得られた構造単位である請求項 17 記載の含フッ素重合体。

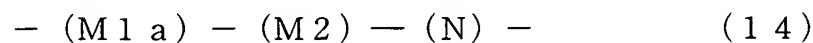
【請求項 20】 (A) OH 基または酸で解離して OH 基に変化させることができる基を有する含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、

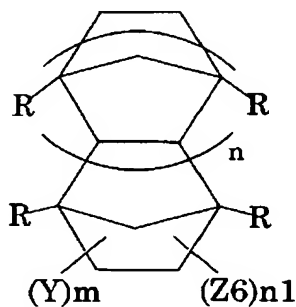
該含フッ素重合体 (A) が、式 (14) :



(式中、

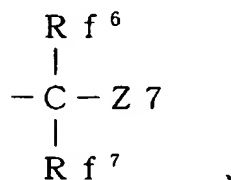
構造単位 M1a は、式 (15) :

【化 25】



(式中、Z⁶は同じかまたは異なり、

【化 26】



(R f⁶、R f⁷は同じかまたは異なり、炭素数 1～10 の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；Z⁷は OH 基または酸を作用させることによって解離して OH 基に変化する基) Y は同じかまたは異なり、H、F、C1、炭素数 1～10 のアルキル基または炭素数 1～10 のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；R は同じかまたは異なり、H または炭素

数 1～10 のアルキル基； m は 1～5 の整数； n は 1～5 の整数；ただし、 $m + n = 6$ ）で示される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体から選ばれる少なくとも 1 種に由来する構造単位、

構造単位 M2 が、炭素数 2 または 3 のエチレン性単量体であって少なくとも 1 個のフッ素原子を有する単量体に由来する構造単位、

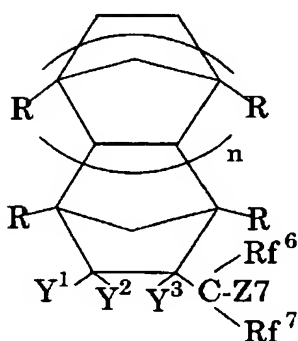
構造単位 N は、構造単位 M1 a および M2 と共重合可能な単量体に由来する構造単位)

で示され、 $M1a + M2 = 100$ モル%としたとき、 $M1a / M2$ が $1 / 99 \sim 70 / 30$ モル%比であり、構造単位 M1 a を 1～99 モル%、構造単位 M2 を 1～99 モル%、構造単位 N を 0～98 モル%含む数平均分子量が $500 \sim 100000$ の含フッ素重合体である化学増幅型フォトレジスト組成物。

【請求項 21】 前記含フッ素ポリマー (A) の構造単位 M1 a において、式 (15) に記載の置換基 Y のうちの少なくとも 1 つが F または炭素数 1～10 のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基である請求項 20 記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【請求項 22】 前記含フッ素重合体 (A) において、構造単位 M1 a が、式 (16)：

【化 27】



($Rf6$ 、 $Rf7$ は同じかまたは異なり、炭素数 1～10 の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基； $Z7$ は OH 基または酸を作用させることによって解離して OH 基に変化する基； $Y1$ 、 $Y2$ 、 $Y3$ は同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数 1～10 のアルキル基または炭素数 1～10 のエ

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なノルボルネン誘導体、該ノルボルネン誘導体を共重合してなる含フッ素重合体、さらには透明性に優れ、かつ耐ドライエッチング性が改善されている化学増幅型フォトレジスト組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

大規模集積回路（L S I）の高集積化の必要性が高まるにつれて、フォトリソグラフィ技術について、微細加工技術が求められている。この要求に対して、従来の g 線（波長 4 3 6 n m）や i 線（波長 3 6 5 n m）よりも短波長である遠紫外線、K r F エキシマレーザー光（波長 2 4 8 n m）、A r F エキシマレーザー光（波長 1 9 3 n m）を露光光源として利用することが試みられており、実用化されつつある。

【0 0 0 3】

最近、さらなる超微細加工技術として真空紫外領域の F₂ レーザー光（波長 1 5 7 n m）を利用したプロセスが検討されつつあり、今後のテクノロジーロード 0. 1 μ m を目指した露光技術として有望視されている。

【0 0 0 4】

一方、パターン形成においては、各波長のエネルギー線での透明性、解像度、感度、ドライエッチング耐性などの点で有利となる化学増幅型レジストが検討されている。化学増幅型レジストとは、たとえばポジ型の場合、アルカリ現像液に可溶性樹脂に酸の作用により脱保護するような置換基を導入して溶解抑制効果をもたせた樹脂と光、電子線などのエネルギー線の照射により酸を発生する化合物（以下、光酸発生剤と称する）を含有する感エネルギー線組成物である。この組成物に光や電子線を照射すると、光酸発生剤から酸が生じ、露光後の加熱（post exposure bake、以下、「P E B」ということもある）により、溶解抑制効果を与えていた置換基を酸が脱保護する。その結果、露光部分がアルカリ可溶性となり、アルカリ現像液で処理することにより、ポジ型のレジストパターンが得られ

る。このとき、酸は触媒として作用し、微量で効果を発揮する。また P E B により酸の働きが活発になり、連鎖反应的に化学反応が促進され、感度が向上する。

【 0 0 0 5 】

このような化学増幅型レジストに用いられる従来の樹脂の例としては、フェノール性樹脂の水酸基の一部または全部をアセタールやケタールなどの保護基で保護したもの（K r F レジスト）、メタクリル酸系樹脂のカルボキシル基に酸解離性のエステル基を導入したもの（A r F レジスト）などがあげられる。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、これら従来のレジスト用ポリマーは、真空紫外の波長領域では強い吸収をもち、より超微細パターン化プロセスとして利用が検討されている波長 1 5 7 n m の F₂ レーザー光において透明性が低い（分子吸光度係数が大きい）という根本的な問題がある。したがって、F₂ レーザーで露光するためにはレジストの膜厚を極端に薄くする必要があり、実質上、単層の F₂ レジストとしての使用は困難である。

【 0 0 0 7 】

ところで、R. R. Kunz、T. M. Bloomsteinらは Journal of Photopolymer Science and Technology (Vol.12, No.4(1999)561-569) において 1 5 7 n m での各種材料の透明性を比較し、フルオロカーボン類が、透明性が良好であることが記載されており、F₂ レジストとしての可能性を示唆している。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、この報文には、既存のフルオロカーボン系ポリマーについて 1 5 7 n m での透明性が高いことが記載されているのみで、フッ素ポリマーの好ましい具体的な構造は記載されていない。また、たとえばポジ型やネガ型の化学増幅型レジストに必要な官能基を導入した含フッ素ポリマーについては透明性評価どころか合成すらなされていない。まして、化学増幅型レジストとして好ましい含フッ素ベースポリマー材料やそれを用いた好ましいレジスト組成物については全く示唆されておらず、フッ素ポリマーを用いての F₂ レジストパターン形成の可能性については見出していない。

【 0 0 0 9 】

その後、E. I. du Pont de Nemours and CompanyのA. E. Feiringらは、特定のフッ素ポリマーがF₂レジスト用途として有用であることをPCT特許公開公報W000/17712（2000年3月30日公開）で示した。

【 0 0 1 0 】

この公開特許においては、フルオロオレフィンの構造単位と複環構造を有する構造単位を有するフッ素ポリマーを用いることが記載されている。

【 0 0 1 1 】

さらに、ポジ型レジストに必要な酸解離性（または酸分解性）の官能基のフッ素ポリマーへの導入は従来のアクリル系、メタクリル系、ノルボルネン系、ビニルエステル系のモノマーに酸解離性（または酸分解性）の官能基を導入した単量体を共重合することで実施しているが、 $-C(Rf)(Rf')OH$ に変化する酸解離基が、ノルボルネン骨格に直接結合した構造単位をもつポリマーは例示されていない。

【 0 0 1 2 】

また、レジストに用いるフッ素ポリマーを構成する複環構造の例示の一つとしてノルボルネン誘導体が記載されハロゲン置換ノルボルネンの記載はあるが、具体的にフッ素置換されたもの、一つの分子にフッ素原子と酸反応性基が同時に置換されたもの、更に特定の位置に置換されたもの、等の例示、具体例の記載はない。

【 0 0 1 3 】

更にその後、E. I. du Pont de Nemours and CompanyのA. E. Feiringらは、 $-C(Rf)(Rf')OH$ または $-C(Rf)(Rf')O-Rb$ 含有のフッ素ポリマーがF₂レジスト用途として有用であることをPCT特許公開公報W000/67072（2000年11月9日公開）で示した。

【 0 0 1 4 】

本公開特許において $-C(Rf)(Rf')OH$ または $-C(Rf)(Rf')O-Rb$ が $-CH_2OCH_2-$ の部位を介して結合したノルボルネンの構造単位が例示されている。しかしながら、 $-C(Rf)(Rf')OH$ がノルボルネン骨格に直接結合したものの例示はない。

【 0 0 1 5 】

さらに、レジストに用いるフッ素ポリマーの例示の一つとして $-C(Rf)(Rf')OH$

または $-C(Rf)(Rf')O-Rb$ を含むノルボルネン誘導体が記載されており、その中に、ハロゲン置換ノルボルネンの記載もあるが、具体的にフッ素置換されたもの、一つの分子にフッ素原子と上記酸反応性基が同時に置換されたもの、更に特定の位置に置換されたもの、等の例示、具体例の記載はない。

【0 0 1 6】

さらに松下電器産業（株）の勝山らは、ハロゲン原子などを含むレジスト材料を用いて、 $1\text{ nm} \sim 180\text{ nm}$ 帯の波長の露光光でのパターン形成方法を提案している（特開 2 0 0 0 - 3 2 1 7 7 4 公報、2 0 0 0 年 1 1 月 2 4 日公開）。しかし、ハロゲン原子を含むレジスト用ベース樹脂として、 $-CH_2CF_3$ 基、 $-CH(CF_3)_2$ 基を側鎖に有するメタクリル酸エステルの構造単位を有するメタクリル樹脂が記載されているのみであり、主鎖にフッ素原子を有するものは記載されていないし、化学増幅型レジスト（ポジまたはネガ）として動作しうる官能基とフッ素原子を同時に含む含フッ素単量体の構造単位を有するポリマーについては具体的に記載されていない。さらには、主鎖に環構造を有するポリマーについての記載もない。

【0 0 1 7】

【発明が解決しようとする課題】

また一般に、重合体にノルボルネン骨格を導入することで耐ドライエッチ性が向上することは従来から知られているが、従来のノルボルネン誘導体は透明性、特に真空紫外領域での透明性について、充分とは言えなかった。今回、ノルボルネン誘導体の特定の位置にフッ素原子または含フッ素基を導入することで透明性、特に真空紫外領域の透明性が向上することを見出した。

【0 0 1 8】

またさらに、従来からレジスト用重合体として必要な酸反応性基を他のエチレン性単量体（アクリル系単量体など）の重合などにより導入してきたが、それらによって透明性（特に真空紫外領域の透明性）、耐ドライエッチ性が低下してしまう。今回、レジストに必要な酸反応性基をノルボルネン誘導体にフッ素原子またはフルオロアルキル基と同時に一分子中に導入することで、それを重合して得られた含フッ素重合体に良好な透明性（特に真空紫外領域の透明性）と、耐ドラ

イエッチ特性を両立できることを見出した。

【0019】

本発明の第一の目的は、新規な含フッ素ノルボルネン誘導体およびその製造法を提供することにある。

【0020】

本発明の第二の目的は、該新規な含フッ素ノルボルネン誘導体を共重合して得られる新規な含フッ素重合体を提供することにある。

【0021】

第三の目的は、酸反応性基を有する含フッ素ノルボルネン系含フッ素重合体と光酸発生剤を含み、F₂レーザーを光源としたパターン化プロセス化に利用可能な化学増幅型のフォトレジスト組成物を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】

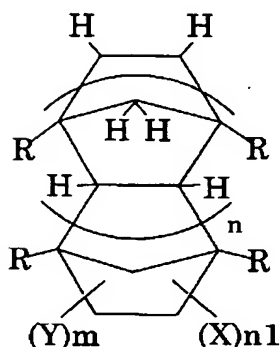
本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を行なった結果、新規な含フッ素ノルボルネン誘導体、該誘導体を共重合して得られる含フッ素ポリマーを見出し、レジスト用重合体としても有用であることを見出した。

【0023】

すなわち本発明は、式(1)：

【0024】

【化29】



【0025】

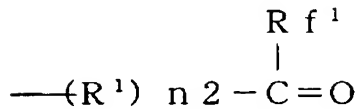
[式中、Xは同じかまたは異なり、いずれも

【0031】

[式中、Zは同じかまたは異なり、いずれも

【0032】

【化33】



【0033】

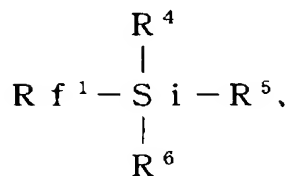
(式中、Rf¹、R¹、n₂は前記と同じ) ; Y、R、n、m、n₁は前記と同じ
] で表される含フッ素ケトン構造を有する含フッ素ノルボルネン誘導体の製造法
に関する。

【0034】

ここで使用するフルオロアルキル化剤としては、

【0035】

【化34】



【0036】

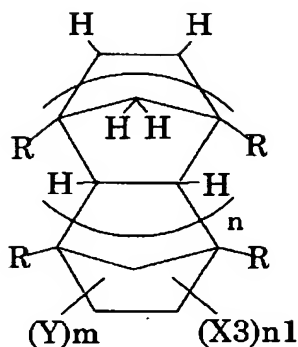
(式中、Rf¹は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有
する含フッ素アルキル基 ; R⁴、R⁵、R⁶は同じかまたは異なり、炭素数1～1
0の炭化水素基) で表されるフルオロシラン化合物が好ましい。

【0037】

また本発明は、式(3) :

【0038】

【化 3 5】

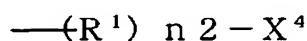


【0039】

[式中、X³は同じか異なり

【0040】

【化 3 6】

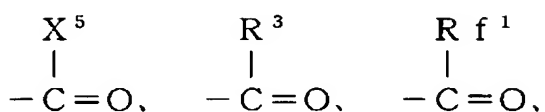


【0041】

(式中、X⁴は $-\text{COOR}^2$ または

【0042】

【化 3 7】



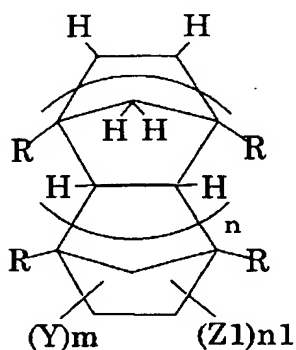
【0043】

(式中、R²は炭素数1～5のアルキル基；X⁵はハロゲン原子；R³はHまたは炭素数1～10の炭化水素基；Rf¹は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)；R¹は二価の有機基；n₂は0または1)；Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；mは1～5の整数；n₁は1～5の整数；ただしm+n₁=6]で表さ

れる含フッ素ノルボルネン誘導体と、 X^4 に Rf^2 (Rf^2 は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)を導入するフルオロアルキル化剤とを反応させることを特徴とする式(4)：

【0044】

【化38】

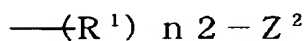


【0045】

[式中、 Z^1 は同じか異なり

【0046】

【化39】

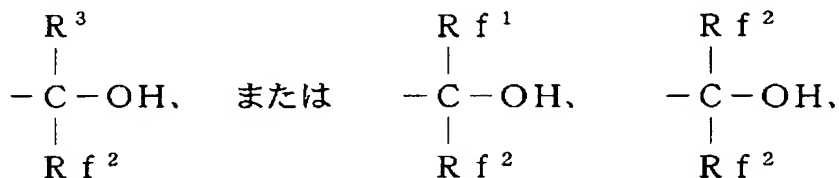


【0047】

(式中、 Z^2 は

【0048】

【化40】



【0049】

(式中、 Rf^2 、 Rf^1 および R^3 は前記と同じ)； R^1 は二価の有機基； $n2$ は0または1)； Y 、 R 、 n 、 m および $n1$ は前記と同じ]で表される含フッ素3級

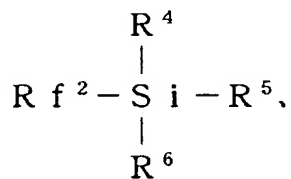
アルコール構造を有する含フッ素ノルボルネン誘導体の製造法にも関する。

【0050】

ここで使用するフルオロアルキル化剤としては、

【0051】

【化41】



【0052】

(式中、Rf²は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；R⁴、R⁵、R⁶は同じかまたは異なり、炭素数1～10の炭化水素基)で表されるフルオロシラン化合物が好ましい。

【0053】

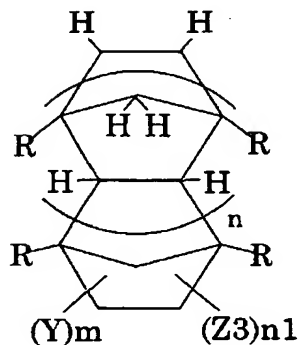
本発明は、つぎに示す新規なノルボルネン誘導体にも関する。

【0054】

式(5)：

【0055】

【化42】

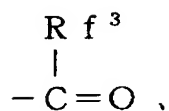


【0056】

[式中、Z³は同じかまたは異なり、いずれも

【0057】

【化 4 3】



【0058】

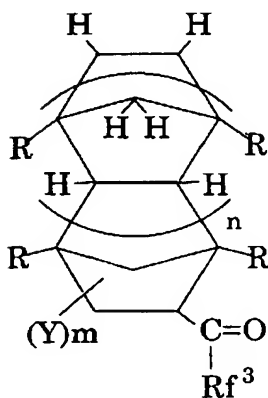
(式中、 Rf^3 は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)；Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；mは1～5の整数；n1は1～5の整数；ただし $m+n1=6$]で表される含フッ素ケトン構造を有するノルボルネン誘導体。

【0059】

式(6)：

【0060】

【化 4 4】

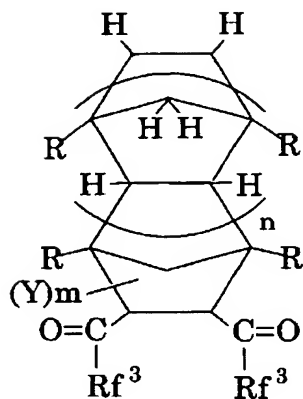


【0061】

(式中、 Rf^3 は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；mは1～5の整数)、または式(7)：

【0062】

【化45】



【0063】

(式中、 Rf^3 は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；mは1～4の整数)で表される含フッ素ケトン構造を有するノルボルネン誘導体。

【0064】

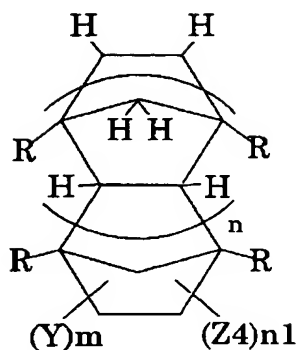
式(5)、(6)および(7)の誘導体において、 Rf^3 が CF_3 である化合物が好ましい。

【0065】

式(8)：

【0066】

【化 4 6】

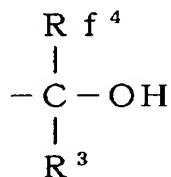


【0067】

[式中、Z⁴は同じかまたは異なり、いずれも

【0068】

【化 4 7】



【0069】

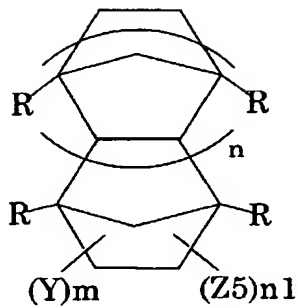
(式中、R f⁴は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；R³はHまたは炭素数1～10の炭化水素基)；Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；mは1～5の整数；n₁は1～5の整数；ただしm+n₁=6]で表される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体。

【0070】

式(9)：

【0071】

【化 4 8】

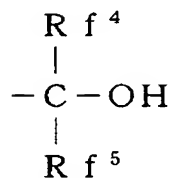


【0072】

[式中、Z⁵は同じかまたは異なり、いずれも

【0073】

【化 4 9】



【0074】

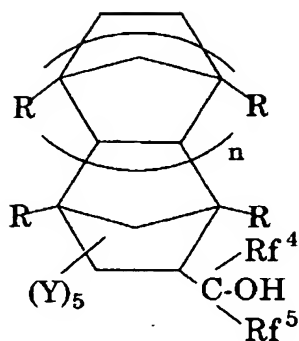
(式中、R f⁴、R f⁵は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)；Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；mは1～5の整数；n1は1～5の整数；ただしm+n1=6]で表される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体。

【0075】

式(10)：

【0076】

【化 50】



【0077】

(式中、 Rf^4 、 Rf^5 は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)； Y は同じかまたは異なり、 H 、 F 、 Cl 、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基； R は同じかまたは異なり、 H または炭素数1～10のアルキル基； n は0～5の整数]で表される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体。

【0078】

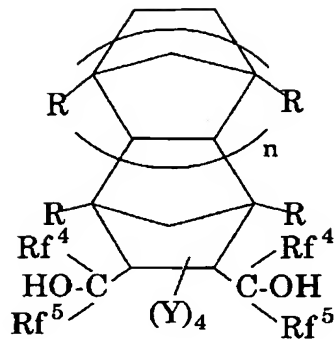
式(9)または(10)で示される誘導体において、置換基 Y の少なくとも1つが F または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基である化合物が好ましい。

【0079】

式(11)：

【0080】

【化 5 1】



【0081】

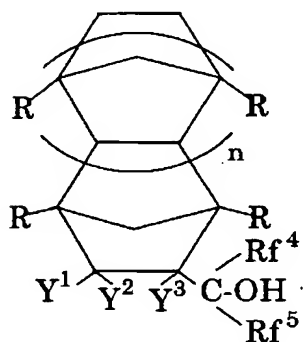
(式中、 Rf^4 、 Rf^5 は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)； Y は同じかまたは異なり、 H 、 F 、 Cl 、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基； R は同じかまたは異なり、 H または炭素数1～10のアルキル基； n は0～5の整数]で表される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体。

【0082】

式(12)：

【0083】

【化 5 2】



【0084】

(式中、 Rf^4 、 Rf^5 は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基； Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は同じか

または異なり、H、F、C1、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数。ただし、Y¹、Y²、Y³の少なくとも1つはFまたは炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基である）で表される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体。

【0085】

式(12)で示される誘導体において、Y¹およびY²がH、Y³がFまたはCF₃である化合物、またはY¹およびY²がF、Y³がFまたはCF₃である化合物が好ましい。

【0086】

また、式(8)～(12)で示される誘導体において、さらにR^{f4}およびR^{f5}がCF₃である化合物が好ましい。

【0087】

本発明はまた、式(5)～(12)で示される新規含フッ素ノルボルネン誘導体を共重合して得られる新規含フッ素重合体に関する。

【0088】

具体的には、式(13)：



(式中、M1は式(5)～(12)で示される新規含フッ素ノルボルネン誘導体から選ばれる少なくとも1種に由来する構造単位；M2は炭素数2または3のエチレン性単量体であって、フッ素原子を少なくとも1つ含有する含フッ素単量体から得られる構造単位；Nは構造単位M1、M2と共重合可能な単量体に由来する構造単位)で表わされるポリマー主鎖中に環構造を有する重合体であって、M1+M2=100モル%としたときM1/M2は30～70/30～70モル%比であり、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2を1～99モル%、構造単位Nを0～98モル%含む数平均分子量が500～1000000の含フッ素重合体に関する。

【0089】

この含フッ素重合体において、構造単位M2はテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデンおよびフッ化ビニルよりなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体から得られた構造単位、特にテトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレンから得られた構造単位であることが好ましい。

【0090】

さらに本発明は、

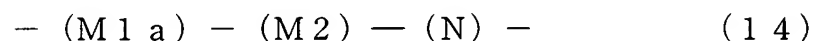
(A) OH基または酸で解離してOH基に変化させることができる基を有する含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、

該含フッ素重合体(A)が、式(14)：

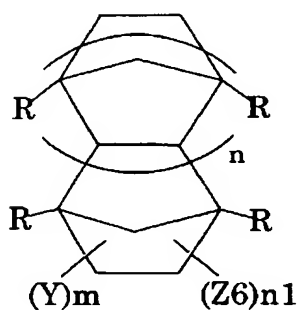


(式中、

構造単位M1aは、式(15)：

【0091】

【化53】

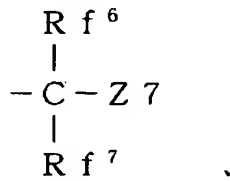


【0092】

(式中、Z⁶は同じかまたは異なり、

【0093】

【化 5 4】



【0094】

(R f⁶、R f⁷は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；Z⁷はOH基または酸を作用させることによって解離してOH基に変化する基) Yは同じかまたは異なり、H、F、C1、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでいてもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；mは1～5の整数；n1は1～5の整数；ただし、m+n=6) で示される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体から選ばれる少なくとも1種に由来する構造単位、

構造単位M2が、炭素数2または3のエチレン性単量体であって少なくとも1個のフッ素原子を有する単量体に由来する構造単位、

構造単位Nは、構造単位M1 a およびM2 と共重合可能な単量体に由来する構造単位)

で示され、M1 a + M2 = 100モル%としたとき、M1 a / M2 が1 / 99 ～ 70 / 30モル%比であり、構造単位M1 a を1～99モル%、構造単位M2 を1～99モル%、構造単位Nを0～98モル%含む数平均分子量が500～1000000の含フッ素重合体である化学増幅型フォトレジスト組成物にも関する。

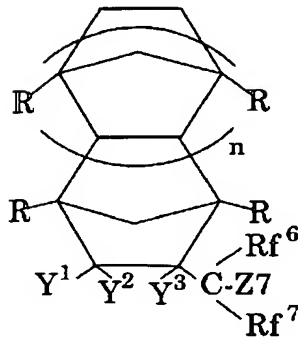
【0095】

前記含フッ素ポリマー (A) の構造単位M1 a において、式 (15) に記載の置換基Yのうちの少なくとも1つがFまたは炭素数1～10のエーテル結合を含んでいてもよい含フッ素アルキル基であることが、

また、前記含フッ素重合体 (A) において、構造単位M1 a が、式 (16) :

【0096】

【化 55】



【0097】

(R f⁶、R f⁷は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；Z⁷はOH基または酸を作用させることによって解離してOH基に変化する基；Y¹、Y²、Y³は同じかまたは異なり、H、F、C l、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数) で表わされる含フッ素ノルボルネン誘導体由来の構造単位であることが、

また、前記含フッ素ポリマー (A) の構造単位M 1 aにおいて、前記式 (16) に記載のY¹、Y²、Y³がFまたはCF₃であることが、

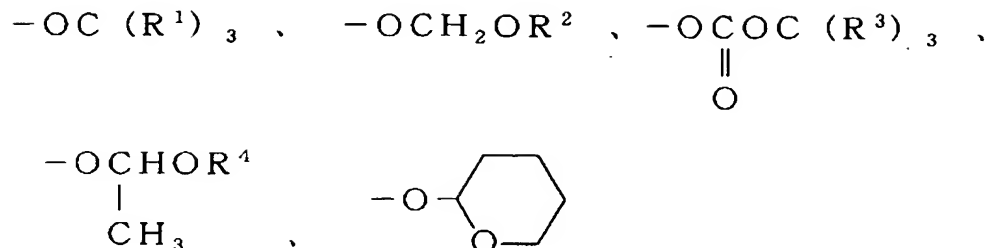
また、前記含フッ素ポリマー (A) の構造単位M 1 aにおいて、前記式 (16) に記載のY¹、Y²がFで、Y³がFまたはCF₃であることが、

また、前記含フッ素ポリマー (A) の構造単位M 1 aにおいて、前記式 (16) に記載のR f⁶、R f⁷がCF₃であることが、

さらにまた、前記含フッ素ポリマー (A) の構造単位M 1 aにおいて、酸を作用させることにより解離してOH基に変化する基Z⁷が、

【0098】

【化 5 6】



【0099】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～5のアルキル基)で示される基であることが好ましい。

【0100】

前記含フッ素ポリマー(A)の構造単位M2としては、テトラフルオロエチレンおよびクロロトリフルオロエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体から得られた構造単位であることが好ましい。

【0101】

【発明の実施の形態】

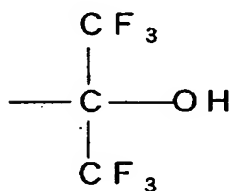
まず、本発明の製造法について説明する。

【0102】

含フッ素ノルボルネン、なかでも

【0103】

【化 5 7】



【0104】

基を有するノルボルネン誘導体は、酸性度の高いOH基をもつことからアルカリ性の水溶液(レジスト現像液)に可溶化が可能なこと、またその官能基は紫外領域(特に短波長領域)での透明性が高いこと、ノルボルネン骨格自体が耐ドライ

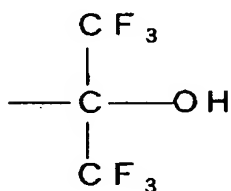
エッチング性に優れていることといった特徴を有するため、レジスト用ポリマー（特にF₂レーザー用レジスト）の構造単位の一部に用いることが求められている。

【0105】

しかしながら、従来

【0106】

【化58】



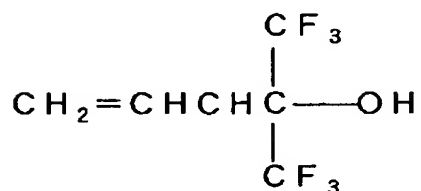
【0107】

基を有するノルボルネン化合物を得る公知の方法としては、

①

【0108】

【化59】

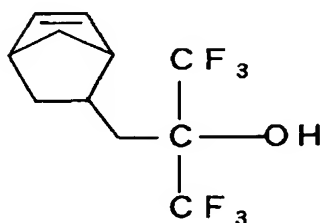


【0109】

とシクロペンタジエンのDiels-Alder反応により

【0110】

【化60】



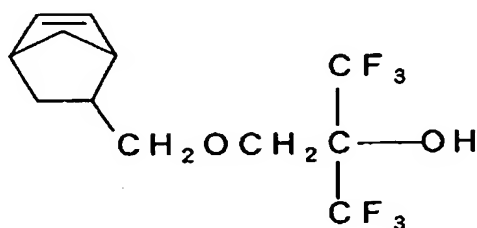
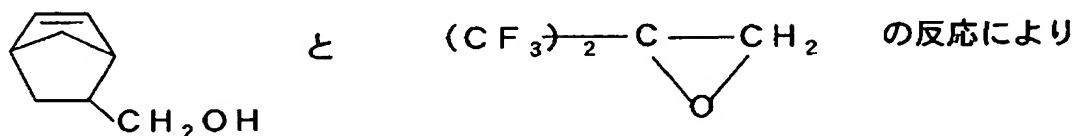
【0111】

を合成する方法が試みられているが、これらアリル化合物とシクロペンタジエンの組合せD i e l s - A l d e r 反応は反応性が低く、150℃以上の高温下での反応が必要であること、また高温での反応ゆえのシクロペンタジエン自体のダイマーやトリマー、目的のノルボルネン化合物にさらにシクロペンタジエンが1から3分子環化付加したような副生物が多量に生成し収率を悪化させるため工業的には好ましい方法とはいえない。

②

【0112】

【化61】

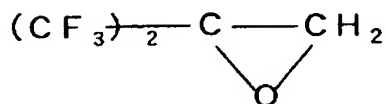


【0113】

を合成する方法が報告されている。(WO00/66575公報)

【0114】

【化62】

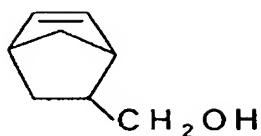


【0115】

の合成自体、多くのプロセスを必要とし、生産性もよくない点で、また、

【0116】

【化 6 3】



【0117】

の合成プロセスも生産性がわるく高価であるため好ましくない。

【0118】

本発明者らは、ノルボルネン骨格に

【0119】

【化 6 4】



【0120】

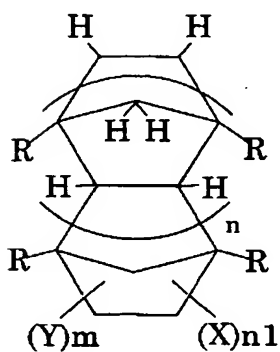
基を導入する方法として、高収率で安価な方法を提供するものである。

【0121】

本発明の製造法は式 (1) :

【0122】

【化 6 5】

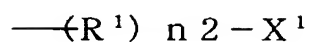


【0123】

[式中、Xは同じかまたは異なり、いずれも

【0124】

【化66】

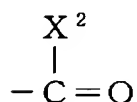


【0125】

(式中、 X^1 は $-COOR^2$ または

【0126】

【化67】

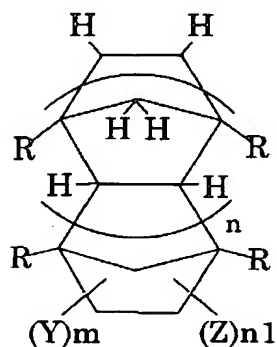


【0127】

(R^2 は炭素数1～5のアルキル基、 X^2 はハロゲン原子) ; R^1 は二価の有機基、 $n2$ は0または1) ; Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基 ; Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基 ; nは0～5の整数 ; mは1～5の整数 ; $n1$ は1～5の整数 ; ただし $m+n1=6$] で表されるノルボルネン誘導体と、式(1)中のXを Rf^1 (Rf^1 は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基) に変換するフルオロアルキル化剤とを反応させることを特徴とする式(2) :

【0128】

【化68】

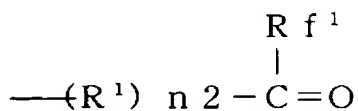


【0129】

[式中、Zは同じかまたは異なり、いずれも

【0130】

【化69】

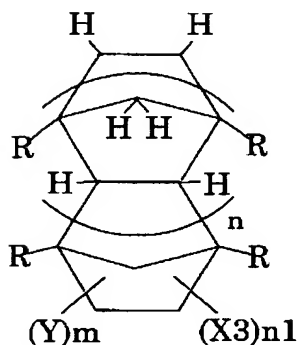


【0131】

(式中、 Rf^1 、 R^1 、 $n2$ は前記と同じ) ; Y 、 R 、 n 、 m 、 $n1$ は前記と同じ
] で表されるカルボン酸エステル、酸ハライドを有するノルボルネン誘導体または、式(3) :

【0132】

【化70】

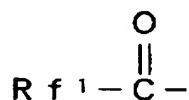


【0133】

で示されるケトン構造を有するノルボルネン誘導体と含フッ素アルキル化剤と反応させることによって $\text{Rf}^1\text{Rf}^2\text{C}-\text{OH}$ 基へ合成することを主目的とし、同時に本合成法で得られる

【0134】

【化71】

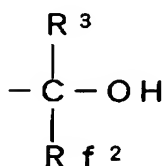


【0135】

の構造のケトン構造を有する新規なノルボルネンや

【0136】

【化72】



【0137】

(R^3 は炭化水素基)を有する新規なノルボルネンの製造法も含むものである。

【0138】

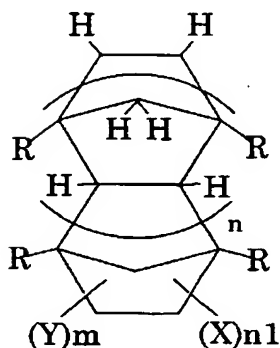
つまり、本方法はDiels-Alder反応によって容易に高収率で合成可能なC=O基含有ノルボルネンを使用して、フルオロアルキル化剤を反応させることによってトータル収率で良好な上記に示した各種含フッ素ノルボルネンの製造法を提供するものである。

【0139】

本発明の製造法の第1は式(1)

【0140】

【化73】

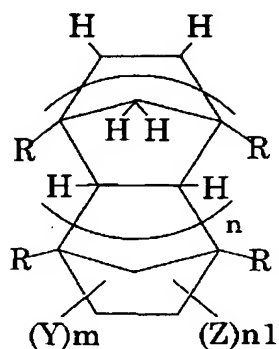


【0141】

で表わされるカルボン酸エステル基酸ハライド基を有するノルボルネン誘導体とフルオロアルキル化剤とを反応させ、式(2)

【0142】

【化74】



【0143】

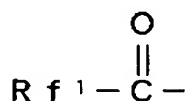
で示される含フッ素ケトン構造を有する新規な含フッ素ノルボルネン誘導体の製造法に関する。

【0144】

つまり、式(1)のカルボン酸エステル基または酸ハライド基に対し、当量のフルオロアルキル (R_f^1) 化剤を反応させることで

【0145】

【化75】



【0146】

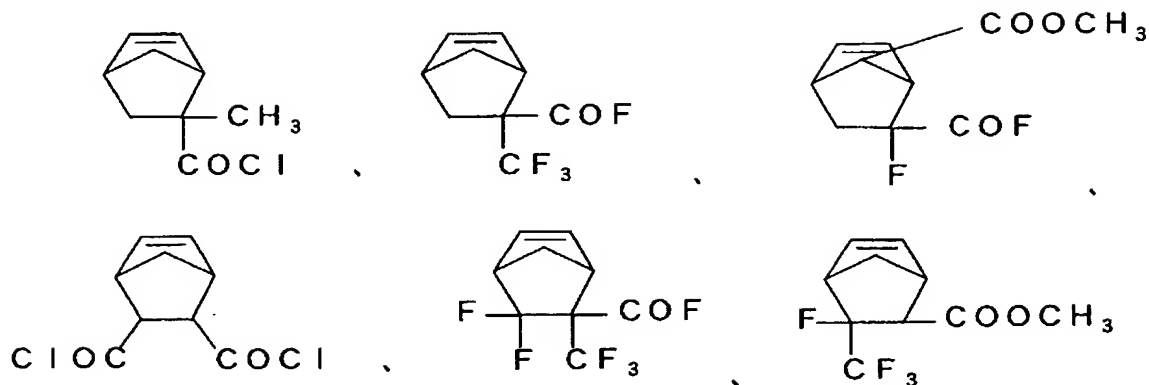
基を導入することができ、新規なノルボルネン化合物を得ることができるものである。

【0147】

原料となる式(1)のノルボルネン誘導体において

【0148】

【化 76】



【0149】

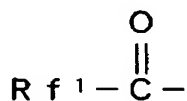
などが好ましくあげられる。

【0150】

本発明の製法によって使用する前述の原料に相当するノルボルネン誘導体に対し反応させるフルオロアルキル (R_f^1) 化剤に相当するケトン構造

【0151】

【化 77】

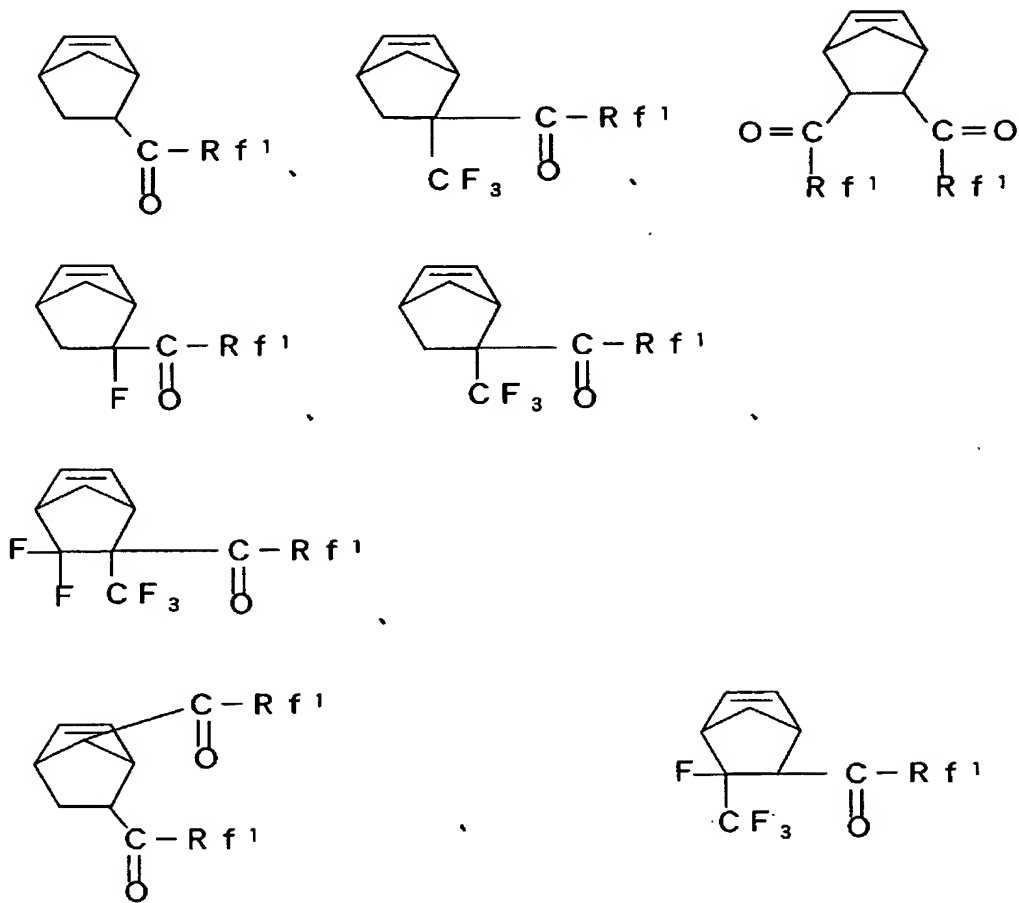


【0152】

を導入することができるものである。具体的には

【0153】

【化78】



【0154】

などを得ることができる。

【0155】

Xはアルキルエステル、具体的には $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ などから選ばれ、また、酸ハライド、たとえば $-\text{COF}$ 、 $-\text{COCl}$ 、 $-\text{COBr}$ から選ばれるものである。

【0156】

Xはノルボルネン骨格中に1つであっても同じものまたは異なるものが複数結合していてもよい。

【0157】

YはHまたはF、Cl、アルキル基、含フッ素アルキル基などで置換されていてもよく、特にF、含フッ素アルキル基に置換されたものがレジスト用としたと

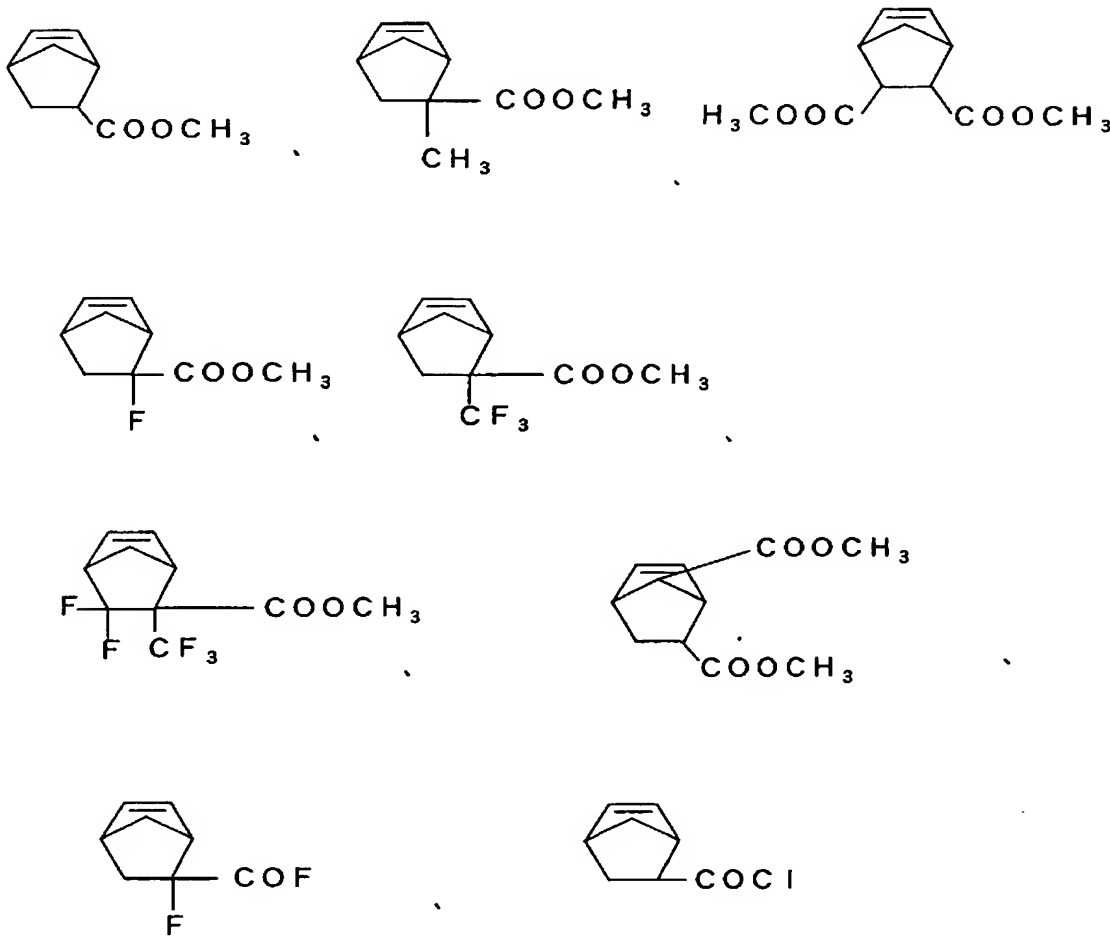
き透明性を向上させることができる点で好ましい。

【0158】

原料(式(1))として用いるノルボルネン誘導体として好ましい具体例は

【0159】

【化79】

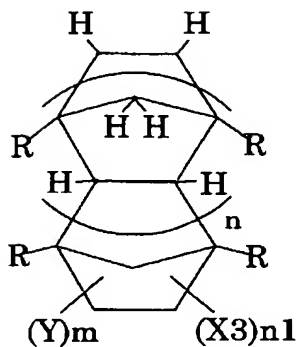


【0160】

本発明の製造法の第2は式(3)

【0161】

【化 80】

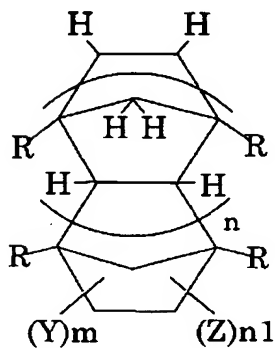


【0162】

で表わされるケトン構造を有するノルボルネン誘導体とフルオロアルキル (R_f^2) 化剤とを反応させ、式 (2)

【0163】

【化 81】



【0164】

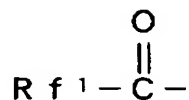
で示される含フッ素第3級アルコール構造を有する含フッ素ノルボルネン誘導体の製造法に関する。

【0165】

本製造法において原料となる式 (3) において X^3 はケトン構造の部位であるが、前記第1の製造法で得た含フッ素ケトン

【0166】

【化 8 2】

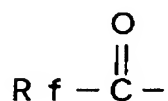


【0167】

であってもよいし、別の方法で作成した含フッ素ケトン

【0168】

【化 8 3】

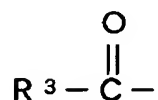


【0169】

であってもよい。また、フッ素を含まない炭化水素系のケトン構造

【0170】

【化 8 4】

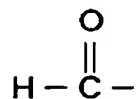


【0171】

、アルデヒド

【0172】

【化 8 5】



【0173】

であってもよい。

【0174】

YはHまたは前述の置換基Yから選ばれ、前述Yの好ましい例示と同様のもの

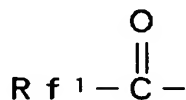
が好ましくあげられる。

【0175】

原料（式（3））として用いる誘導体として好ましい具体例は含フッ素ケトン構造

【0176】

【化86】



【0177】

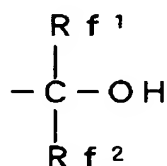
をもつ誘導体としては前述の製造法で得られた含フッ素ケトン構造を有するノルボルネン誘導体と同様のものが好ましく選択される。

【0178】

本発明の製法によって使用する原料に相当するノルボルネン誘導体に対し、反応させるフルオロアルキル（ Rf^2 ）化剤に相当する含フッ素第3級アルコール

【0179】

【化87】



【0180】

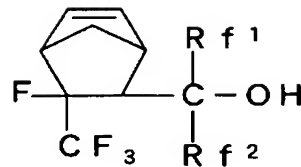
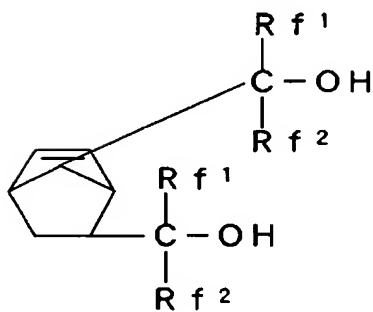
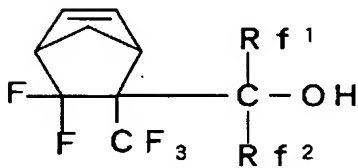
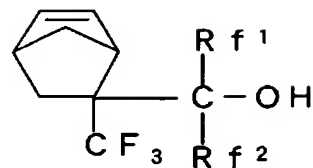
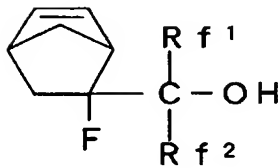
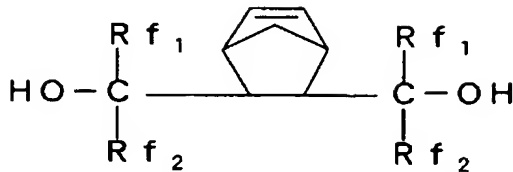
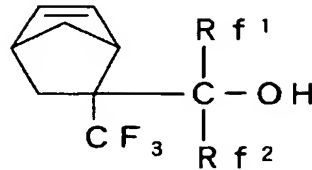
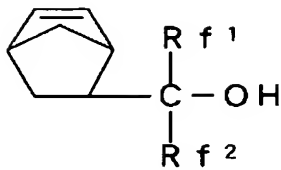
の部位を導入することができるものである。

【0181】

具体的には、

【0182】

【化 88】



【0183】

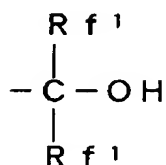
などを得ることができる。

【0184】

またさらに、含フッ素第3級アルコール

【0185】

【化89】



【0186】

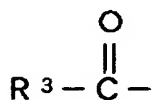
構造の部位を有するノルボルネン誘導体を得るために、前述の式(1)に示したカルボン酸エステル基または酸ハライドを有するノルボルネンに、それぞれの官能基Xに対し2当量以上のフルオロアルキル化剤を作用反応させることもできるものである。

【0187】

また、フッ素を含まない炭化水素系のケトン構造

【0188】

【化90】

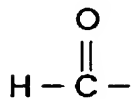


【0189】

やアルデヒド

【0190】

【化91】

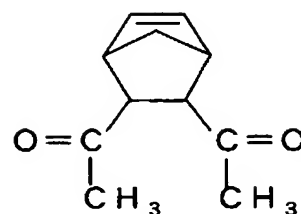
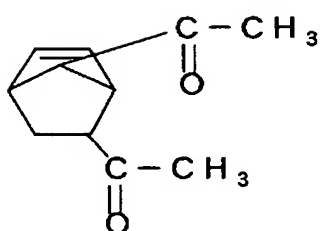
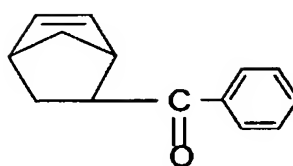
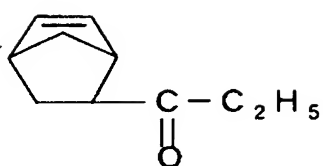
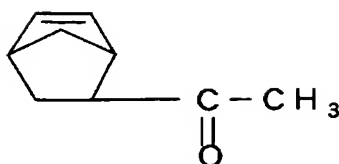
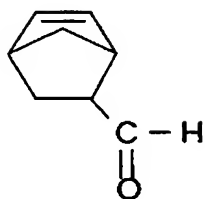


【0191】

を有するノルボルネン誘導体を原料とする場合、その好ましい具体例としては

【0192】

【化 9 2】

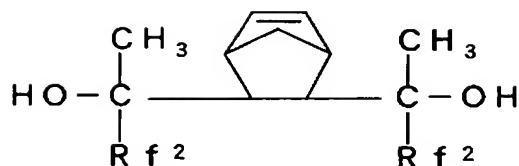
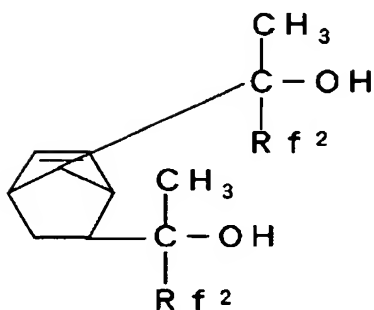
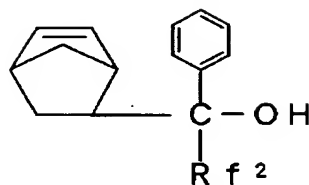
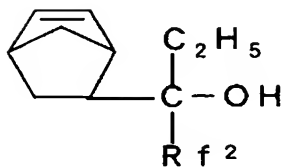
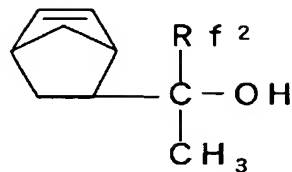
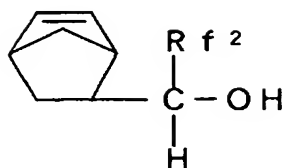


【0193】

などがあげられ、フルオロアルキル化剤の作用により

【0194】

【化 9 3】



【0195】

などの新規な第3級アルコールの部位を有する含フッ素ノルボルネンを得ることができる。

【0196】

本発明の2種製造法において原料となるノルボルネン誘導体に反応させるフルオロアルキル化剤は一般にフルオロアルキル基を有する有機金属化合物から選ばれる。

【0197】

たとえば、 $R_f^1M^1X$ (または $R_f^2M^1X$) または $R_f^1M^2$ (または $R_f^2M^2$) (

式中、 M^1 はアルカリ土類金属、 M^2 はアルカリ金属、 X はハロゲン原子、 R_f^1 はフルオロアルキル基)、具体的には、 R_f^1MgI 、 R_f^1MgBr 、 R_f^1ZnI 、 R_f^1ZnBr 、 R_f^2MgI 、 R_f^2MgBr 、 R_f^2ZnI 、 R_f^2ZnBr 、 R_f^1Li 、 R_f^2Li などがあげられ、より詳しくは、 C_2F_5MgBr 、 C_2F_5MgI 、 C_4F_9MgI 、 C_4F_9MgBr 、 C_2F_5Li 、 C_4F_9Li 、 CF_3ZnI 、 C_2F_5ZnI 、 C_4F_9ZnI などが好ましくあげられる。

【0198】

本発明の式(1)のカルボン酸エステルまたは酸ハライドを有するノルボルネン誘導体や式(3)のケトン構造を有するノルボルネン誘導体と反応させる場合、用いる溶媒としては、一般的に非プロトン性の極性溶媒、環式、または非環式のエーテル系溶媒を反応溶媒として用いることが好ましい。具体的には、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、メチルtertブチルエーテル、アセトニトリル、ベンゾニトリル、スルホラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどが好ましくあげられる。

【0199】

反応温度や反応時間は、原料となるノルボルネン化合物やフルオロアルキル化剤の種類により異なり、適宜選択されるが $-80^{\circ}C \sim +120^{\circ}C$ が好ましく、なかでも $+10^{\circ}C$ 以下、特に $-10^{\circ}C$ 以下の低温で反応させるのが好ましい。

【0200】

反応時間は10分～100時間が好ましく、30分～10時間がより好ましい。

【0201】

上記反応終了後、プロトン酸を作用させることによって目的の含フッ素ケトン構造を有するノルボルネン誘導体、含フッ素第3級アルコール構造を有するノルボルネン誘導体を得ることができる。作用させるプロトン酸としては塩酸、硫酸、硝酸などが好ましく、一般に水溶液の形態で作用させることが好ましく、その濃度は限定されない。

【0202】

また、プロトン酸との反応時、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類を溶媒として使用してもよい。

【0203】

また、フルオロアルキル化剤として好ましい第2としては

【0204】

【化94】



【0205】

で示されるトリメチルシリル化合物があげられ、目的とするフルオロアルキル基に相当するトリメチルシリル化合物を用いることができる。

【0206】

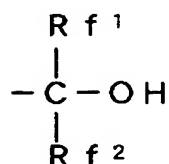
Rf^1 は、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基から選ばれる。

【0207】

フルオロアルキル基は、アルキル基、エーテル結合を含むアルキル基の水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換したものであるが一部Cl、Brなどほかのハロゲン原子を含んでいてもよい。なかでも、パーフルオロアルキル基、エーテル結合を有するパーフルオロアルキル基がノルボルネンやそれを用いたポリマーに透明性をより付与できること、

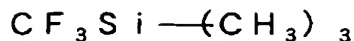
【0208】

【化95】



【0209】

【化 9 8】



【0 2 1 8】

が好ましい例示である。

【0 2 1 9】

本発明の式 (1) または式 (3) のノルボルネン化合物と上記トリメチルシリル化合物との反応は、原料ノルボルネンとそこに含まれる官能基

【0 2 2 0】

【化 9 9】



【0 2 2 1】

に対して触媒量 (0. 0 1 当量) ないし 2 倍量のトリメチルシリル化合物に加え、F⁻を系内で発生させる化合物を添加するのが反応を速やかに進行させる点で好ましい。

【0 2 2 2】

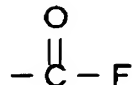
ゆえに F⁻を発生させる化合物であれば、特に限定されないが一般に K F、C s F などのアルカリ金属のフッ化物、トリブチルアンモニウムフルオライドなどの第四級アンモニウム塩 (F⁻をアニオンとしてもつもの)、クラウンエーテルと金属フッ化物とを組み合わせたものなどが好ましく使用される。

【0 2 2 3】

これら F⁻イオンは、原料ノルボルネンが

【0 2 2 4】

【化100】



【0225】

基を有するものを用いる場合、または第4級アンモニウム塩

【0226】

【化101】

(F[⊖]塩)

【0227】

を用いる場合を除き、官能基

【0228】

【化102】



【0229】

に対し当量以上、過剰量添加するのが好ましい。

【0230】

本発明のトリメチルシリル化合物

【0231】

【化103】

(加えてF[⊖]イオン)

【0232】

を用いる製造法において、用いる溶媒とは一般的に非プロトン性の極性溶媒、環式、または非環式のエーテル系溶剤、炭化水素系溶媒、フッ素系溶媒などを反応溶媒として用いることが好ましい。

【0233】

具体的には、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグリム、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、メチル-*t*-ブチルエーテル、ヘキサン、HFC141b、HFC-225、N,N-ジメチルホルムアミドなどが好ましくあげられる。

【0234】

反応温度や反応時間は、原料となるノルボルネン化合物やフルオロアルキル化剤の種類により異なり適宜選択されるが、 -80°C ～ $+120^{\circ}\text{C}$ が好ましく、特に -10°C ～室温の低温で（なかでも $+10^{\circ}\text{C}$ 以下）反応させるのが好ましい。

【0235】

反応時間は10分～100時間が好ましく、30分～10時間がより好ましい。

【0236】

上記反応終了後、プロトン酸を作用させることによって目的の含フッ素ケトン構造を有するノルボルネン誘導体、含フッ素第3級アルコール構造を有するノルボルネン誘導体を得ることができる。

【0237】

作用させるプロトン酸としては塩酸、硫酸、硝酸などが好ましく、一般に水溶液の形態で作用させることが好ましく、その濃度は限定されない。

【0238】

また、プロトン酸との反応時、メタノール、エタノール、イソプロパノールなど、アルコール類を溶媒として使用してもよい。

【0239】

これらの製造法に使用する、または製造法で得られる含フッ素ノルボルネン誘導体の内、前記式(5)～(12)で示される化合物は新規化合物である。

【0240】

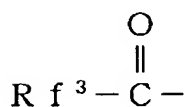
以下、各式のノルボルネン誘導体について説明する。

【0241】

本発明のノルボルネン誘導体の第1は、

【0242】

【化104】



【0243】

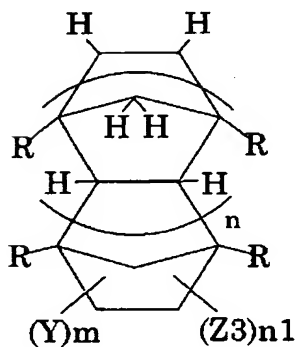
の含フッ素ケトン構造の部位をノルボルネン骨格に直接結合したものであり、特許文献、各種技術文献に未記載の新規化合物である。

【0244】

かかる新規なノルボルネン誘導体は、式(5)：

【0245】

【化105】

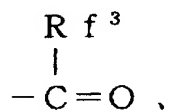


【0246】

[式中、Z³は同じかまたは異なり、いずれも

【0247】

【化106】



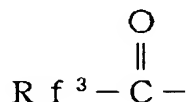
【0248】

(式中、Rf³は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)；Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1

～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；mは1～5の整数；n1は1～5の整数；ただしm+n1=6]で表される含フッ素ケトン構造を有するノルボルネン誘導体である。

【0249】

【化107】



【0250】

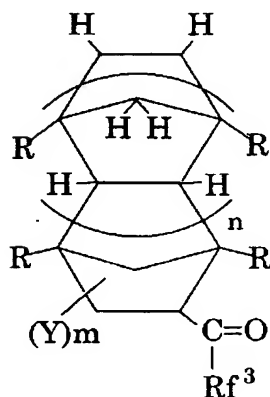
の含フッ素ケトンの部位は1つまたは複数個有していてもよい。

【0251】

なかでも好ましくは、式(6)：

【0252】

【化108】

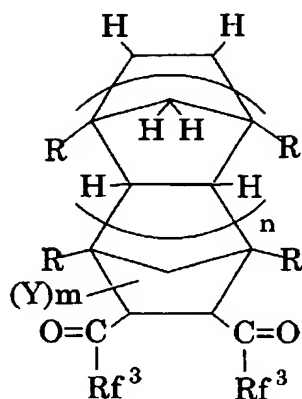


【0253】

(式中、Rf³は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；mは1～5の整数)、または式(7)：

【 0 2 5 4 】

【化 1 0 9】



【 0 2 5 5 】

(式中、R f³は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；mは1～4の整数)で表される含フッ素ケトン構造を有するノルボルネン誘導体である。

【 0 2 5 6 】

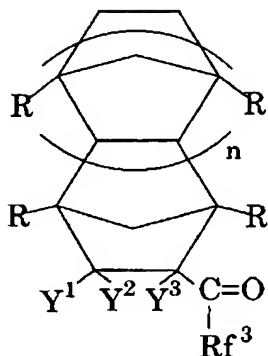
官能基Yは、H、F、C1、炭素数1～10のアルキル基、含フッ素アルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含む含フッ素アルキル基であり、とりわけF、含フッ素アルキル基、エーテル結合を含む含フッ素アルキル基であることが、レジスト用としたときに透明性が向上する点から好ましい。

【 0 2 5 7 】

たとえば、式(17)：

【 0 2 5 8 】

【化 110】



【0259】

(式中、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は同じかまたは異なり、いずれもH、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基； Rf^3 、R、nは前記と同じ)で示されるノルボルネン誘導体が好ましい。

【0260】

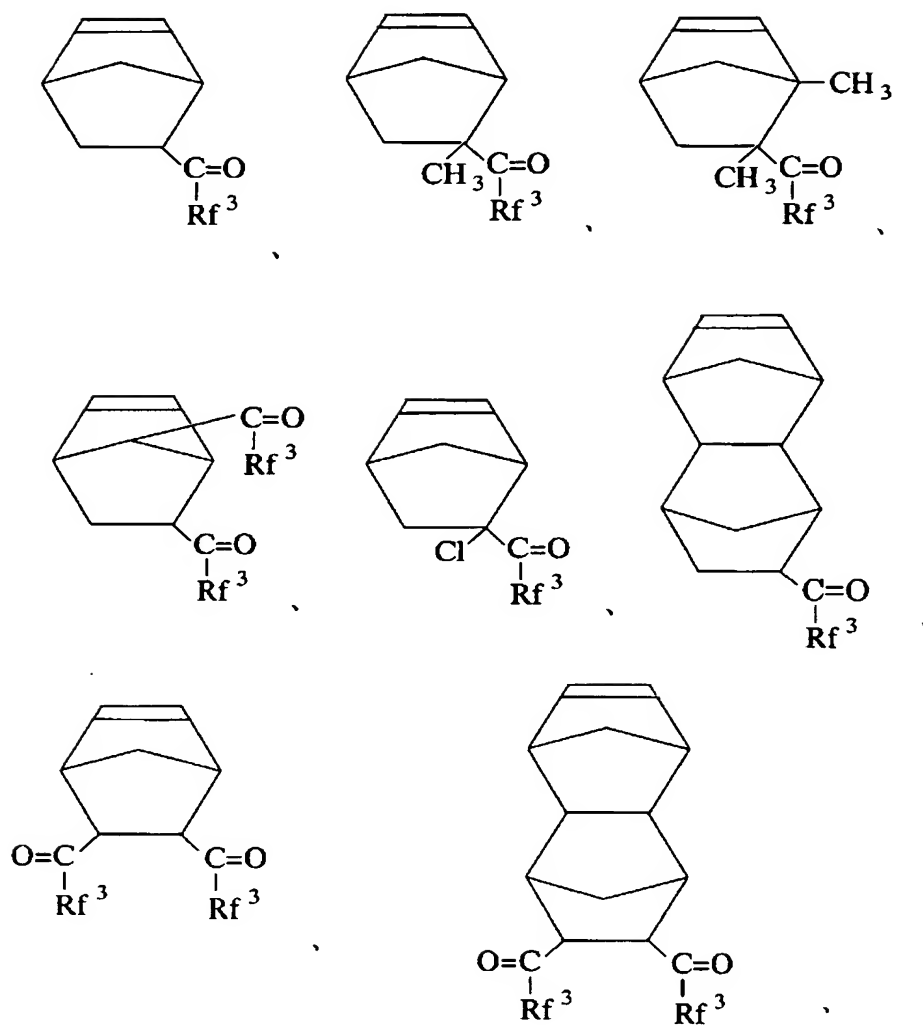
式(17)はなかでも、 Y^1 、 Y^2 がHで、 Y^3 がFまたは CF_3 であることが、また、 Y^1 、 Y^2 がFであり、 Y^3 がFまたは CF_3 であることが好ましい。

【0261】

本発明の含フッ素ケトン構造を有するノルボルネン誘導体の具体例としては、

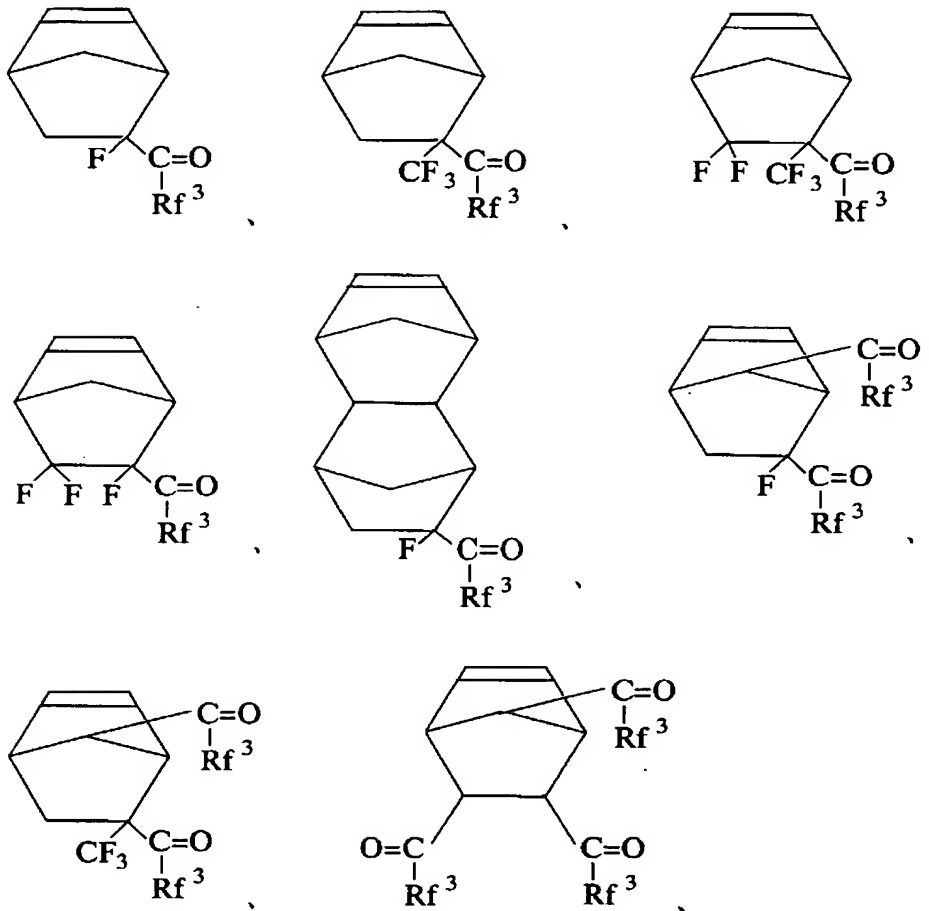
【0262】

【化 1 1 1】



【0 2 6 3】

【化 1 1 2】



【0 2 6 4】

などが好ましくあげられる。

【0 2 6 5】

式 (5)、(6)、(7) および上記に例示したノルボルネン誘導体において、 Rf^3 は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基から選ばれる。

【0 2 6 6】

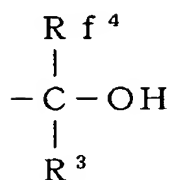
Rf^3 はアルキル基、エーテル結合を含むアルキル基の水素原子の一部または全部をフッ素原子に置換したものであるが、一部C1、BrなどのF以外のハロゲン原子を含んでいてもよい。

【0 2 6 7】

なかでも、パーフルオロアルキル基、エーテル結合を有するパーフルオロアル

【0275】

【化115】

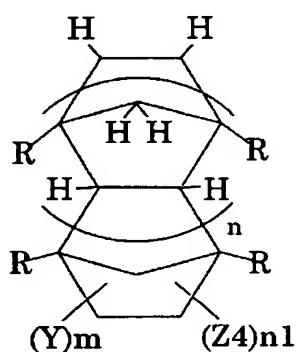


【0276】

の含フッ素アルコール構造の部位をノルボルネン骨格に直接結合したものであり、式(8)：

【0277】

【化116】

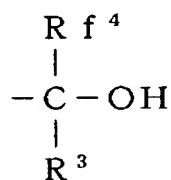


【0278】

[式中、Z⁴は同じかまたは異なり、いずれも

【0279】

【化117】



【0280】

(式中、R⁴は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；R³はHまたは炭素数1～10

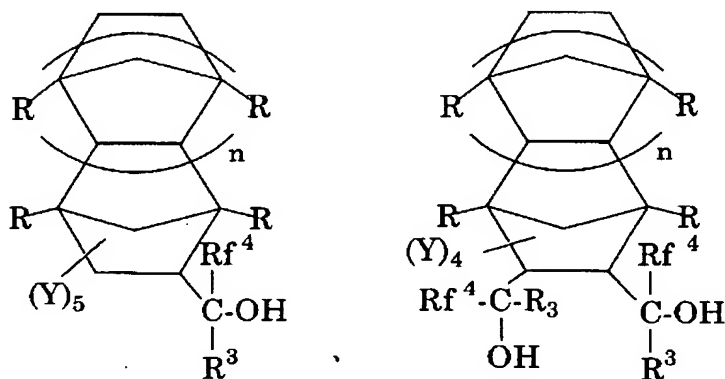
の炭化水素基) ; Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基 ; Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1~10のアルキル基 ; nは0~5の整数 ; mは1~5の整数 ; n1は1~5の整数 ; ただし $m + n1 = 6$] で表される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体である。

【0281】

含フッ素アルコールの部位 Z^4 は、1つまたは複数個有していてもよいが、一般に1または2個結合したものが好ましい。具体的には、

【0282】

【化118】



【0283】

(式中、Y、Rf⁴、R³、Rおよびnは前記式(8)と同じ) があげられる。

【0284】

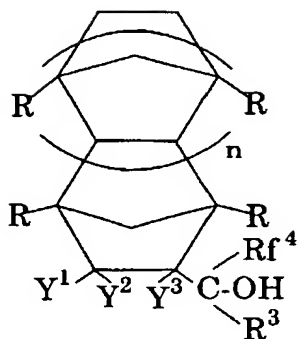
これらの含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体において、Yは前述のケトン構造を有するノルボルネン誘導体から選ばれ、特に、F、含フッ素アルキル基、またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基であることが好ましく、レジスト用としたとき、透明性を向上できる点で好ましい。

【0285】

たとえば式(18) :

【0286】

【化 119】



【0287】

(式中、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は同じかまたは異なり、いずれもH、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のエーテル結合を有していてもよい含フッ素アルキル基、 Rf^4 、Rおよびnは前記と同じ)で示されるノルボルネン誘導体が好ましい。

【0288】

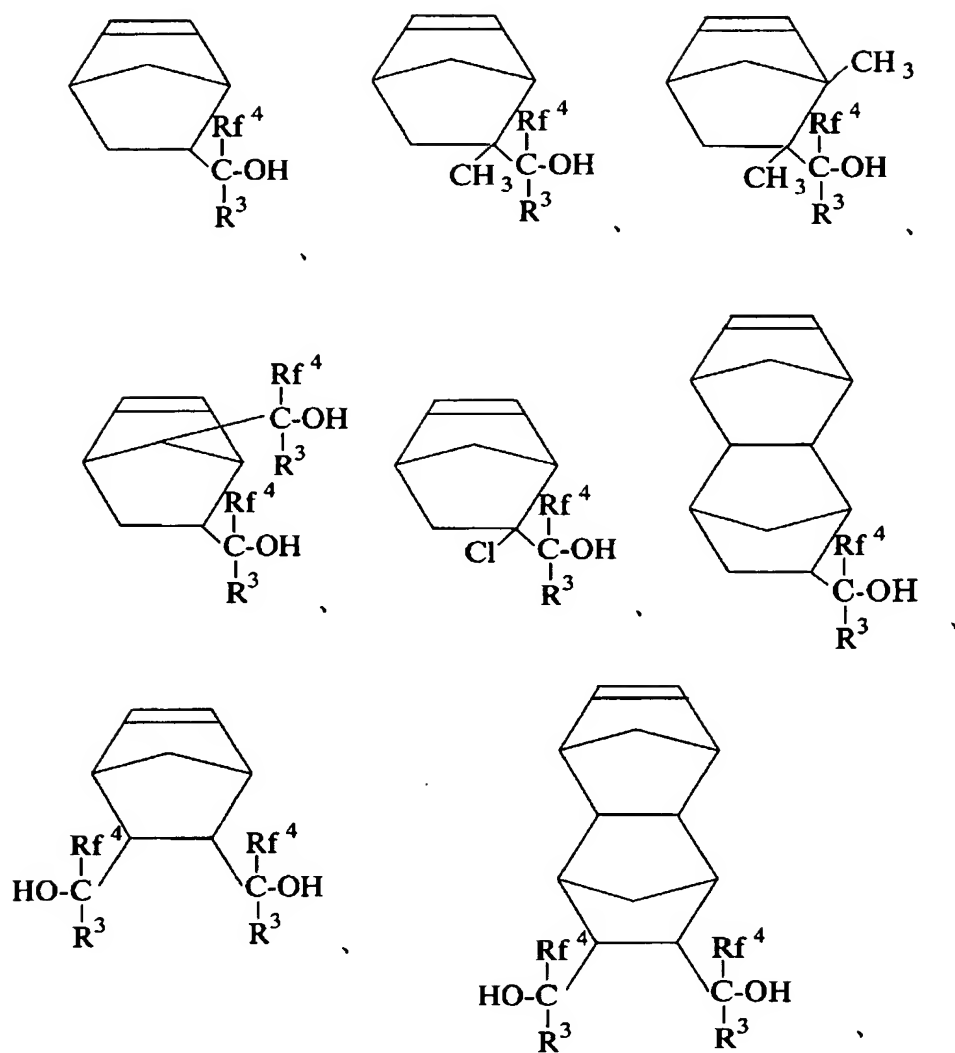
式(18)はなかでも、 Y^1 、 Y^2 がHで、 Y^3 がFまたは CF_3 であることが、また、 Y^1 、 Y^2 がFで、 Y^3 がFまたは CF_3 であることが好ましい。

【0289】

本発明の含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体の具体例としては、たとえば

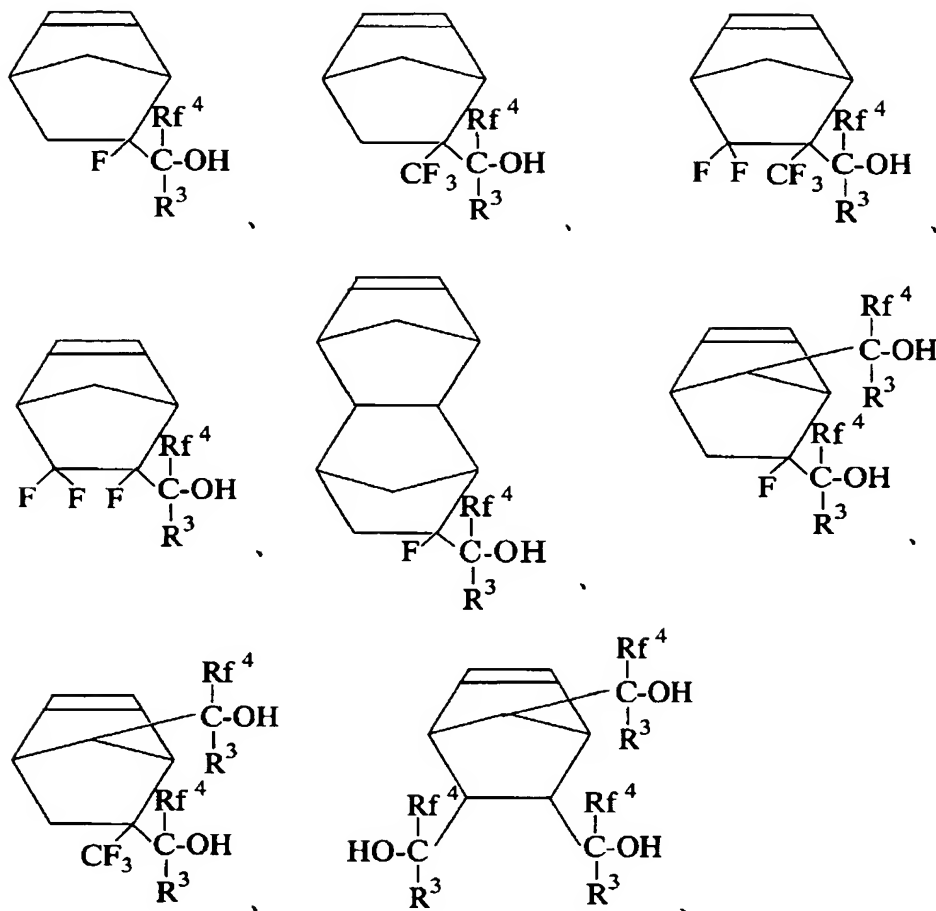
【0290】

【化 120】



【0291】

【化121】



【0292】

などが好ましくあげられる。

【0293】

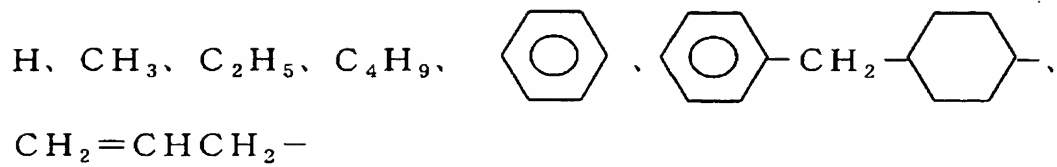
これらの含フッ素アルコールの部位をもつノルボルネン誘導体における Rf^4 は、前述の含フッ素ケトン構造を有するノルボルネン誘導体で示した Rf^3 と同様なものから選択され、好ましい具体例についても Rf^3 と同様なものが好ましい。

【0294】

R^3 は H または炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のエーテル結合を含んでいてもよいアルキル基のなかから選ばれ、具体例としては

【0295】

【化122】



【0296】

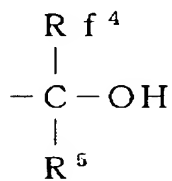
などが好ましい。

【0297】

本発明のノルボルネン誘導体の第3は、

【0298】

【化123】



【0299】

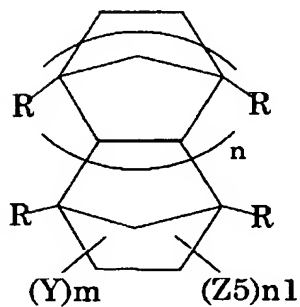
の含フッ素第3級アルコール構造の部位をノルボルネン骨格に直接結合したものであり、特許文献、各種技術文献に未記載の新規化合物である。

【0300】

かかる新規なノルボルネン誘導体は、式(9)：

【0301】

【化124】

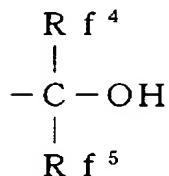


【0302】

[式中、Z⁵は同じかまたは異なり、いずれも

【0303】

【化125】



【0304】

(式中、R f⁴、R f⁵は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)；Yは同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；mは1～5の整数；n₁は1～5の整数；ただしm+n₁=6]で表される含フッ素第3級アルコール構造を有するノルボルネン誘導体である。

【0305】

含フッ素第3級アルコールの部位Z⁵は1つまたは複数個有していてもよく、なかでも1または2個結合したものが好ましい。

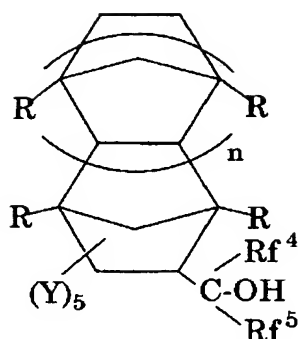
【0306】

具体的には、

式(10)：

【0307】

【化 1 2 6】

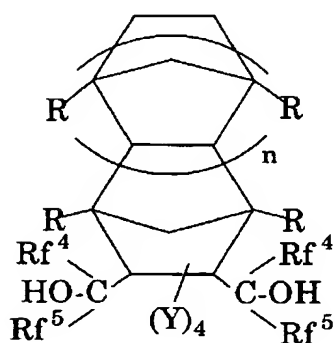


【0 3 0 8】

(式中、R f⁴、R f⁵は同じかまたは異なり、炭素数 1 ～ 1 0 の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基) ; Y は同じかまたは異なり、H、F、C l、炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基または炭素数 1 ～ 1 0 のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基; R は同じかまたは異なり、H または炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基; n は 0 ～ 5 の整数] で表される含フッ素第 3 級アルコール構造を有するノルボルネン誘導体、または式 (1 1) :

【0 3 0 9】

【化 1 2 7】



【0 3 1 0】

(式中、R f⁴、R f⁵は同じかまたは異なり、炭素数 1 ～ 1 0 の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基) ; Y は同じかまたは異なり、H、F、C l、炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基または炭素数 1 ～ 1 0 のエーテ

ル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数] で表される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体が好ましくあげられる。

【0311】

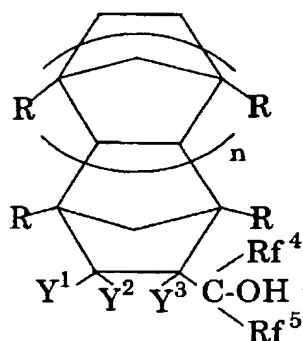
これらの含フッ素第3級アルコール構造を有するノルボルネン誘導体における官能基Yは、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基、含フッ素アルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含む含フッ素アルキル基であり、とりわけF、含フッ素アルキル基、エーテル結合を含む含フッ素アルキル基であることが、レジスト用としたときに透明性が向上する点から好ましい。特に好ましくは、Yの少なくとも1つがFまたはCF₃のものである。

【0312】

具体例としては、たとえば式(12)：

【0313】

【化128】



【0314】

(式中、R_f⁴、R_f⁵は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；Y¹、Y²、Y³は同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数。ただし、Y¹、Y²、Y³の少なくとも1つはFまたは炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基である) で表される含フッ素アルコール構造を有するノル

ボルネン誘導体が好ましくあげられる。

【0315】

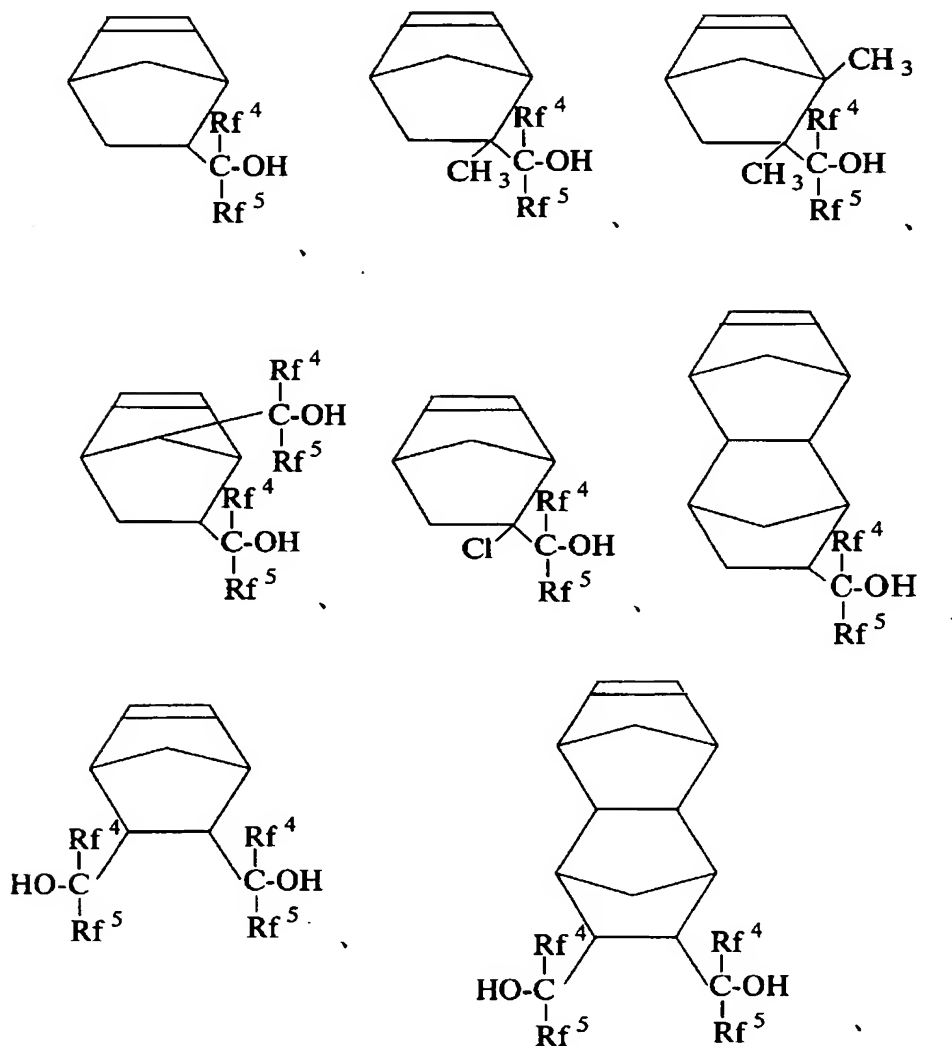
式(12)はなかでも、 Y^1 、 Y^2 がHで、 Y^3 がFまたは CF_3 であることが、また、 Y^1 、 Y^2 がFであり、 Y^3 がFまたは CF_3 であることが、透明性をより一層改善できる点で好ましい。

【0316】

本発明の含フッ素第3級アルコール構造を有するノルボルネン誘導体の具体例としては、

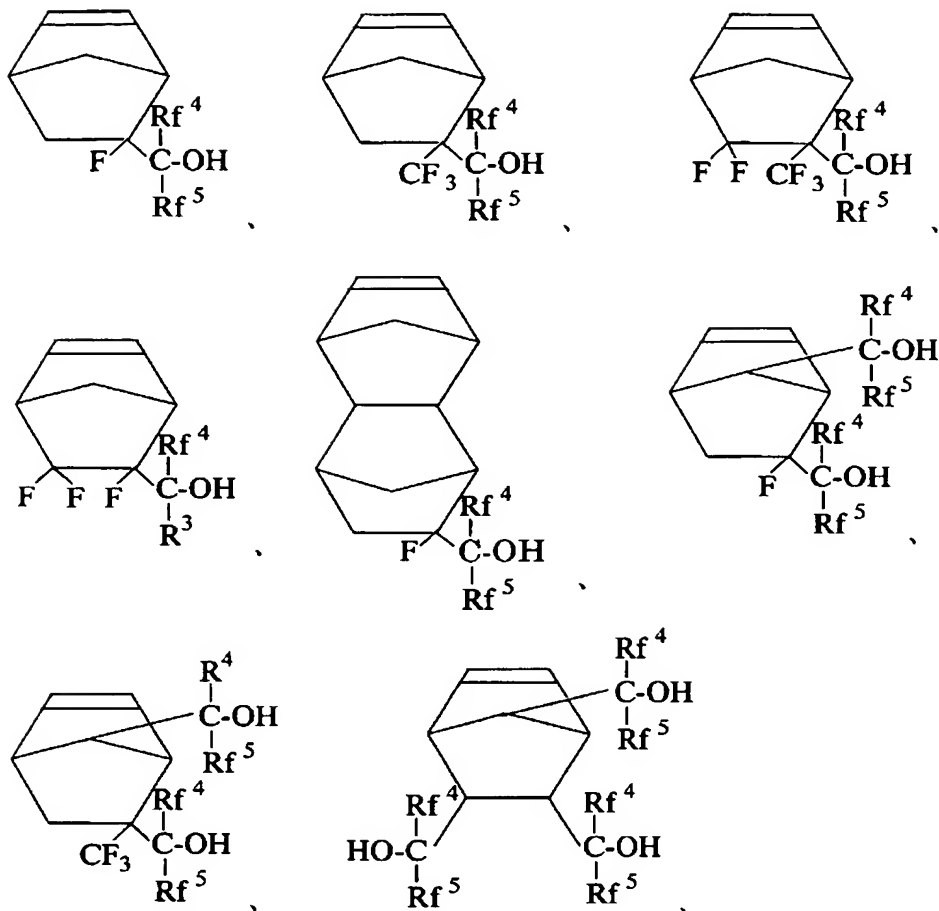
【0317】

【化129】



【0318】

【化130】



【0319】

などが好ましくあげられる。

【0320】

上記例示のノルボルネン誘導体において、 Rf^4 、 Rf^5 は同じでも異なってもよく、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基から選ばれる。

【0321】

Rf^4 、 Rf^5 はアルキル基、エーテル結合を含むアルキル基の水素原子の一部または全部をフッ素原子に置換したものであるが、一部Cl、BrなどのF以外のハロゲン原子を含んでいてもよい。

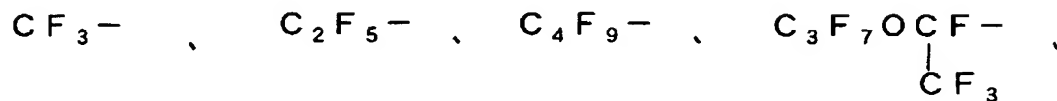
【0322】

なかでも、パーフルオロアルキル基、エーテル結合を有するパーフルオロアル

キル基であることが、OH基の酸性度を高めることができる点で、また透明性を付与できる点で好ましい。たとえば、

【0323】

【化131】



【0324】

などが好ましくあげられ、なかでもCF₃が透明性を特に向上させる点から好ましい。

【0325】

これらの例示の含フッ素第3級アルコール構造を有する新規なノルボルネン誘導体、特にノルボルネン骨格にFを含むものは透明性が高いポリマーを与える点で、また、R_f⁴、R_f⁵の効果によりOH基の酸性度が高く、アルカリ水溶液（レジスト用の現像液など）への溶解性をポリマーに付与できる点で、さらにノルボルネン骨格の効果からポリマーの耐ドライエッチング性を高めることができる点で、レジスト用（特にF₂レジスト）ポリマーの原料モノマーとして有用である。

【0326】

つぎに、式（13）：



（式中、M1は式（5）～（12）で示される含フッ素ノルボルネン誘導体から選ばれる少なくとも1種に由来する構造単位；M2は炭素数2または3のエチレン性単量体であって、少なくとも1個のフッ素原子を主鎖に与えうる含フッ素単量体から得られる構造単位；Nは構造単位M1、M2と共重合可能な単量体に由来する構造単位）で表わされるポリマー主鎖中に環構造を有する重合体であって、M1+M2=100モル%としたときM1/M2は30～70/30～70モ

ル%比であり、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2を1～99モル%、構造単位Nを0～98モル%含む数平均分子量が500～1000000の含フッ素重合体について説明する。

【0327】

構造単位M1については、前述した新規含フッ素ノルボルネン誘導体に由来する構造単位である。

【0328】

構造単位M2の含フッ素エチレン性単量体は、炭素数2または3のエチレン性単量体であって、フッ素原子を少なくとも1つ以上含有する単量体が共重合性の面で好ましい。

【0329】

具体例としては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル等が挙げられ、特にテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンが好ましい。

【0330】

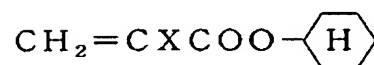
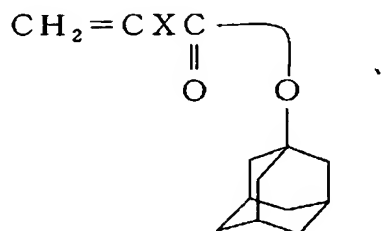
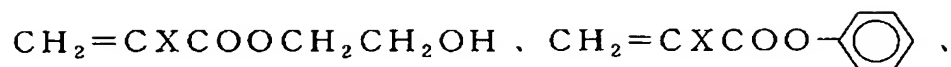
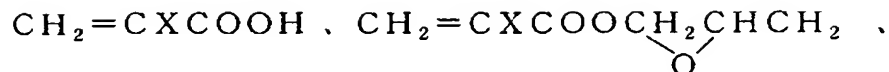
構造単位Nは任意成分であり、構造単位M1、M2、と共重合し得る単量体であれば特に限定されず、目的とする含フッ素ポリマーの要求特性に応じて適宜選定すればよい。

【0331】

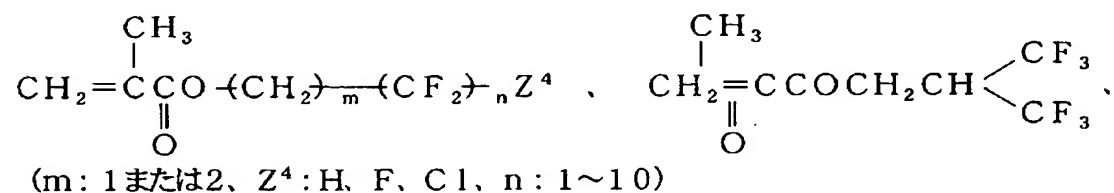
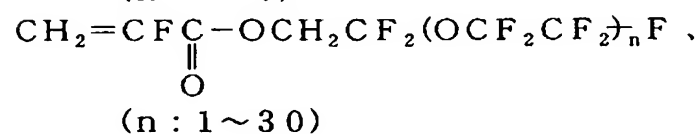
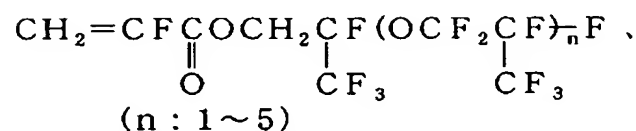
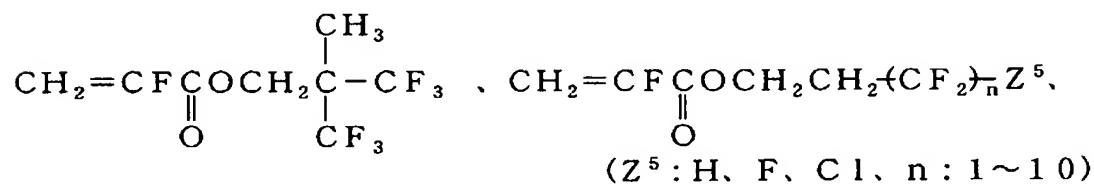
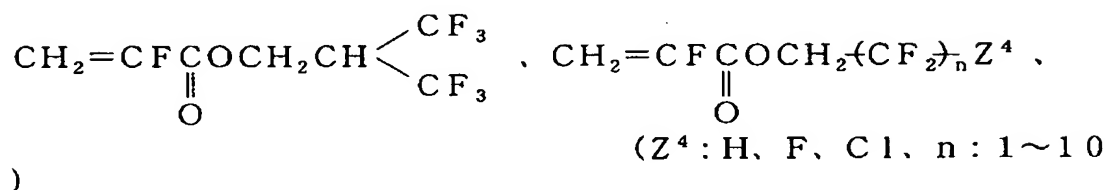
具体的には、
アクリル系単量体：

【0332】

【化132】

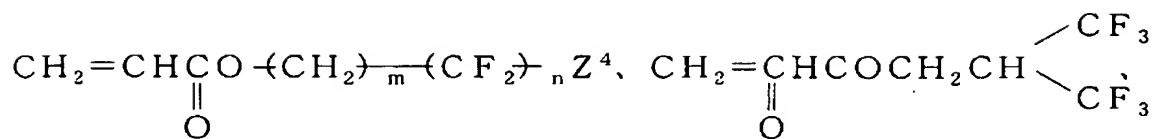


(X: H, CH₃, F, CF₃から選ばれるもの)

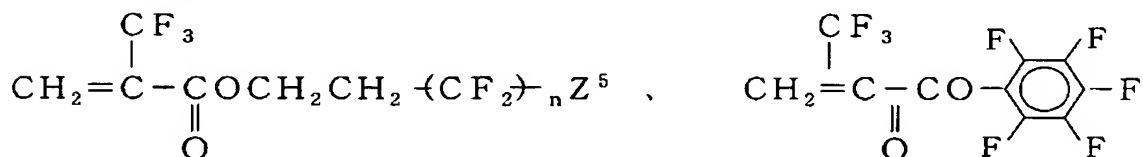
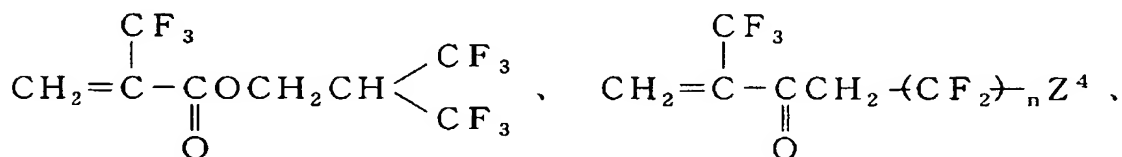
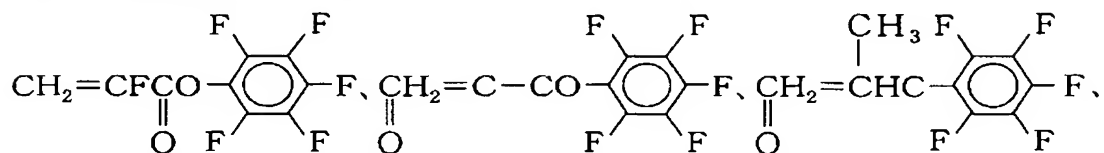


【0333】

【化 1 3 3】



(m: 1または2, Z⁴: H, F, Cl, n: 1~10)



(Z⁴, Z⁵: H, F, Cl, n: 1~10)

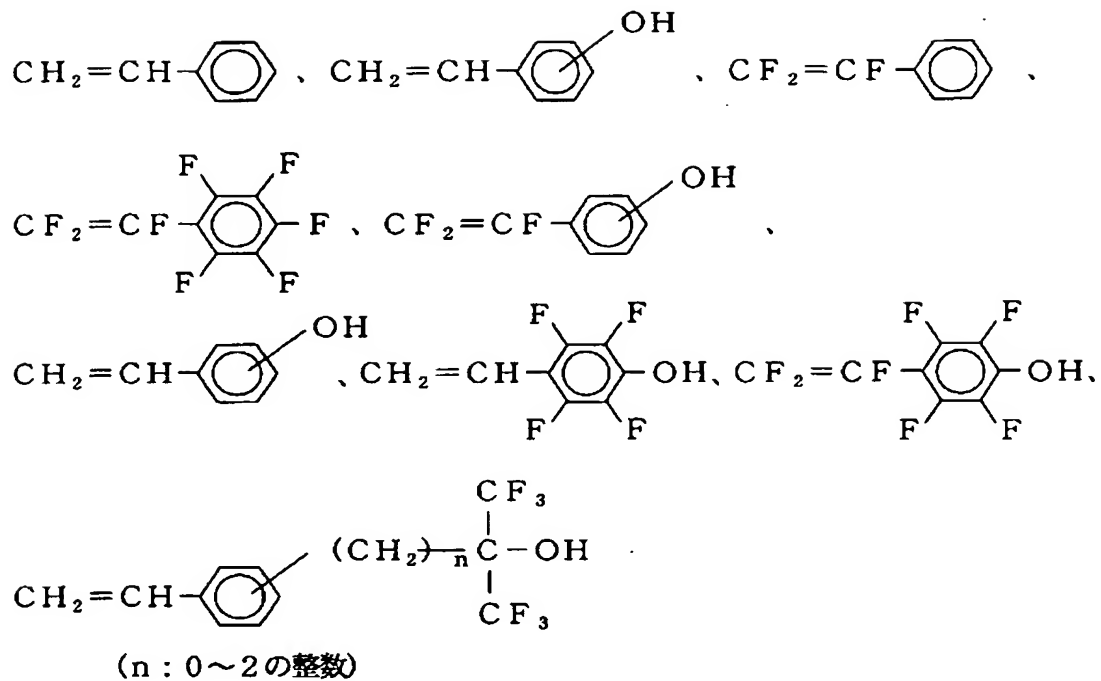
【0 3 3 4】

など。

スチレン系単量体:

【0 3 3 5】

【化134】



【0336】

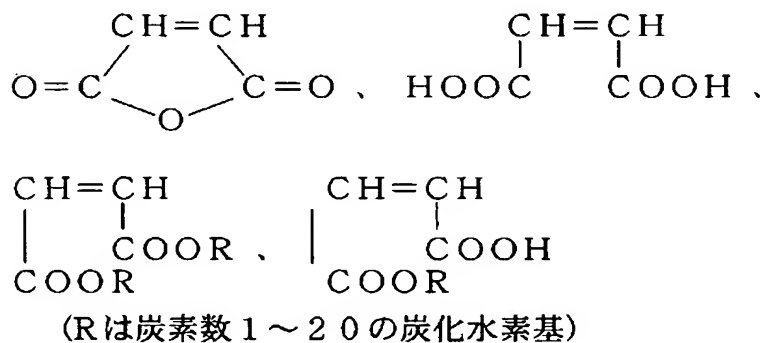
エチレン系単量体:



マレイン酸系単量体:

【0337】

【化135】



【0338】

アリル系単量体:



$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ など

アリルエーテル系単量体:

【0339】

【化136】

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{X}$ 、

(R: 炭素数1~20の炭化水素基) (n: 1~10、X: H、Cl、F)

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{\text{CHCH}_2}}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}_2}}$

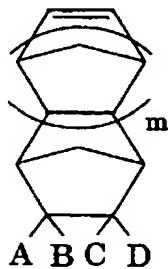
【0340】

含フッ素脂環式単量体:

式(14):

【0341】

【化137】



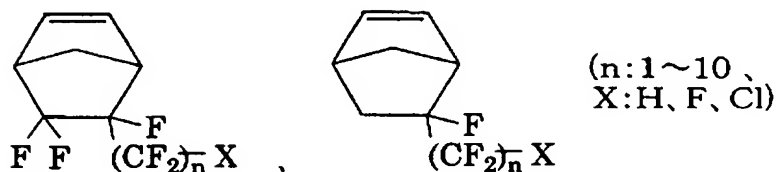
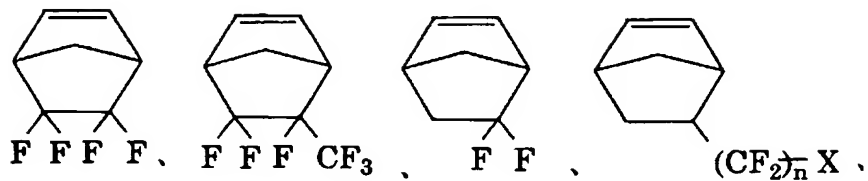
【0342】

(式中、A、B、CおよびDはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、mは0~3の整数。ただし、A~Dのいずれか1つはフッ素原子を含む)

具体的には、

【0343】

【化 1 3 8】



【0 3 4 4】

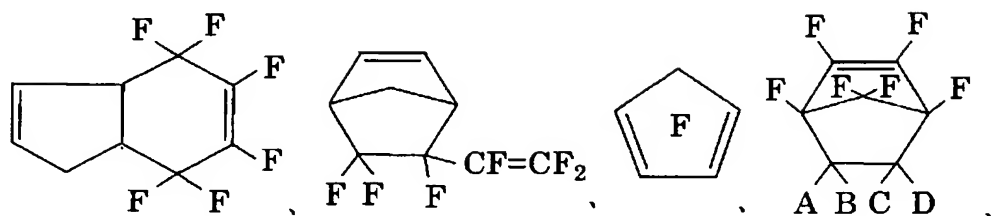
などがあげられる。

【0 3 4 5】

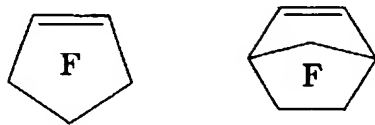
そのほか、

【0 3 4 6】

【化 1 3 9】



(A、B、C、DはH、F、
炭素数1～10のアル
キル基または含フッ
素アルキル基)



【0 3 4 7】

などもあげられる。

【0 3 4 8】

式(13)の含フッ素重合体の分子量は用途、目的、使用形態に応じて数平均分子量で500～1000000の範囲から選択できるが、好ましくは、1000～700000、さらに好ましくは2000～500000程度であり、低す

ぎる分子量は得られるポリマー被膜の耐熱性や機械特性が不十分となりやすく、高すぎる分子量は加工性の面で不利になりやすい。特にコーティング用材料の形態として薄層被膜の形成を目的とする場合、高すぎる分子量は成膜性において不利となり、好ましくは200000以下、特に好ましくは、100000以下である。

【0349】

本発明の式(13)の含フッ素重合体を得る方法として、本発明の新規な含フッ素ノルボルネン誘導体M1、含フッ素エチレン性単量体M2、必要に応じて任意成分Nに相当する単量体を公知の方法で共重合することで得られる。重合方法はラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などが利用でき、なかでも本発明の重合体を得るための下記単量体はラジカル重合性が良好で、さらに組成や分子量などの品質のコントロールがしやすい点、工業化がしやすい点でラジカル重合が好ましく用いられる。すなわち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら限定されないが、たとえば有機または無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また分子量は、重合に用いる単量体の濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、重合温度などによって制御される。生成する共重合体の組成は、仕込み単量体によって制御が可能である。

【0350】

本発明の式(13)の重合体の具体的なM1、M2、要すればNの組み合わせは上記の例示から目的とする用途、物性(特にガラス転移点、融点など)、機能(透明性、屈折率など)によって種々選択できるが、通常、M1側で後述する官能基の機能をもたせ、それ以外の前記機能はM2の種類、存在比率、Nの種類や存在比率などを選択して調整するものである。

【0351】

こうして得られた式(13)の含フッ素重合体は耐熱性が良好で、非晶性で真空紫外領域も含め、広い波長範囲で透明性が高く、低屈折率であるためプラスチック光ファイバーなどの光学用途、レジストや層間絶縁膜などの半導体関連用途

などにも利用できる。

【0352】

本発明はさらに、酸反応性官能基を有する特定の含フッ素ノルボルネン誘導体単位を有する含フッ素重合体をバインダーとして含有する化学増幅型フォトレジスト組成物に関する。

【0353】

化学増幅型フォトレジストは樹脂（重合体）成分と光酸発生剤を含有し、エネルギー線照射部で酸発生剤から酸を発生させ、その触媒作用を利用するものである。化学増幅型のポジ型フォトレジストはエネルギー線照射部で発生した酸が、その後の熱処理（post exposure bake：以下PEBと略す）によって拡散し、樹脂等の酸解離性または酸分解性の官能基を脱離させるとともに酸を再発生することにより、そのエネルギー線照射部をアルカリ可溶化する。また化学増幅型のネガ型フォトレジストは、一般に樹脂成分が酸で縮合反応できる官能基を有し、かつアルカリ可溶性であり、この樹脂成分および酸発生剤に加えて、架橋剤を含有するものである。

【0354】

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物は、これら上記のポジ型、ネガ型に対応できるものであり、

(A) 酸反応性官能基を有する含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、

(C) 溶剤

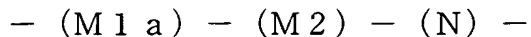
からなる。

【0355】

本発明者らはOH基および／または酸反応性基とフッ素原子またはフルオロアルキル基を一分子中に含有する特定のノルボルネン誘導体由来の構造単位をもつフッ素重合体（A）が真空紫外領域の光に対して透明性が特に高く、耐エッチング性、酸との反応性、現像液溶解性などのレジスト特性に優れていることを見出した。

【0356】

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物に用いられる酸反応性基を有する含フッ素重合体 (A) は、式 (15) :



(式中、M1aは前記式(8)～(12)の含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体および/または前記式(8)～(12)の含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体の水酸基を酸反応性官能基Qで保護した化合物に由来する構造単位; M2およびNは前記と同じ) で示される酸反応性官能基含有含フッ素重合体である。

【0357】

本発明のフォトレジスト組成物における含フッ素重合体 (A) は、上記構造単位M1a、M2を必須成分として含むものである。酸反応性官能基としては、酸またはカチオンの作用によって解離または分解反応を起こす官能基 Q^1 、または酸またはカチオンの作用によって縮合反応を起こす官能基 Q^2 があげられ、かかる官能基は構造単位M1a中に導入してもよいし、任意成分N中に導入してもよいが、少なくとも一方に含むものである。

【0358】

これらの反応は低温で開始するものであっても、高温に加熱することによって初めて開始するものであってもよい。

【0359】

つぎにポジ型の化学増幅型フォトレジスト組成物に用いる含フッ素重合体について説明する。

【0360】

ポジ型レジストに用いる場合、官能基 Q^1 は酸の作用によって、親水性の基に変化することができる官能基であることが好ましい。さらには、含フッ素重合体をアルカリ水溶液に可溶化させる能力を有する基に変化することができる官能基であることが好ましい。

【0361】

酸解離性または酸分解性官能基を構造単位M1a中に導入する場合、構造単位M1aは前述の式(8)～(12)の含フッ素アルコール構造を有するノルボル

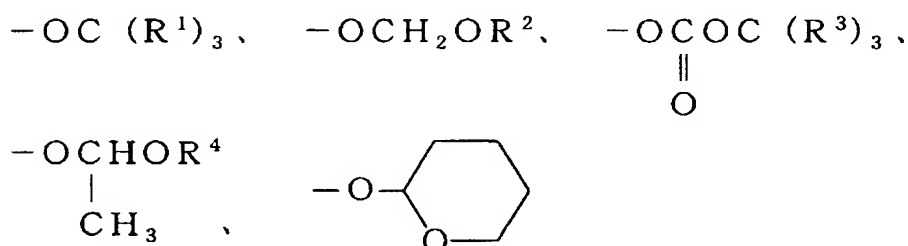
ネン誘導体の水酸基を酸解離性または酸分解性官能基Qで保護した化合物から選ばれる単量体に由来する構造単位である。構造単位M1a中の酸解離性または酸分解性官能基-OQは、酸の作用によって-OH基に変化し得るものである。

【0 3 6 2】

構造単位M1 aに含まれる酸解離性または酸分解性官能基-OQは、具体的には、

【 0 3 6 3 】

【化 1 4 0】

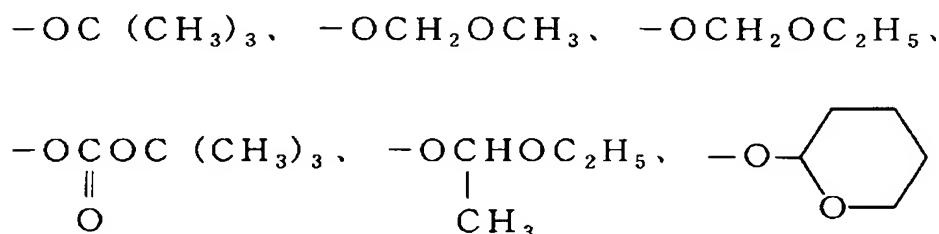


【 0 3 6 4 】

であり、より具体的には、

【 0 3 6 5 】

【化 1 4 1】



【 0 3 6 6 】

である。さらに、透明性が良好な点で、 $-O-C(CH_3)_3$ 、 $-OCH_2OCH_3$ 、 $-OCH_2OC_2H_5$ が好ましい。

【 0 3 6 7 】

したがってこの場合、構造単位M1aの好ましい具体例は、前期式(8)～(12)で示した含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体の好ましい具体例のそれぞれのOH基を上記例示の-OQに置き換えたものが同様に好まし

く採用できる。

【 0 3 6 8 】

構造単位M1a中に導入した場合も、酸との解離または分解反応後のOH基は酸性度が高く、ポリマーにアルカリ水溶液（レジスト現像液）に対する可溶性を与え得るものである。

【 0 3 6 9 】

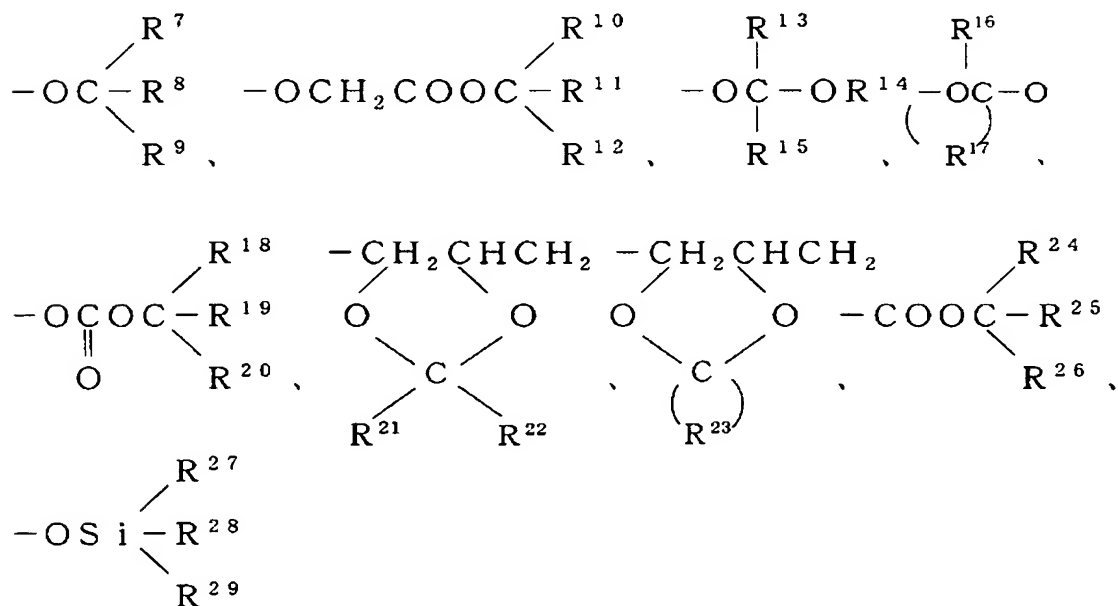
酸解離性または酸分解性官能基を構造単位Nに導入する場合、酸解離性または酸分解性官能基Q¹のとしては、酸の作用によって-OH基、-COOH基、-SO₃H基などへ変換可能な官能基が好ましい。

【 0 3 7 0 】

Q1の具体例としては、

【0 3 7 1】

【化 1 4 2】



【 0 3 7 2 】

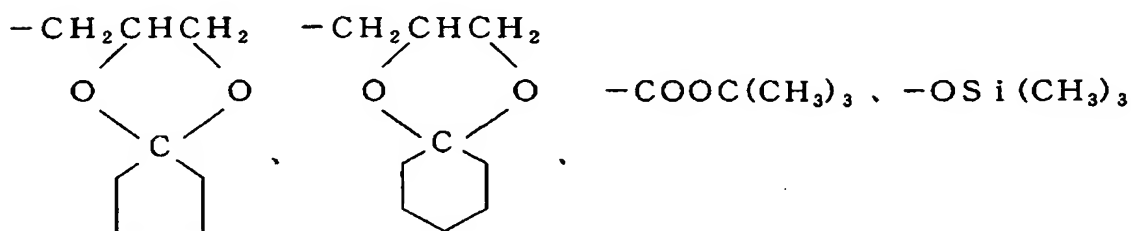
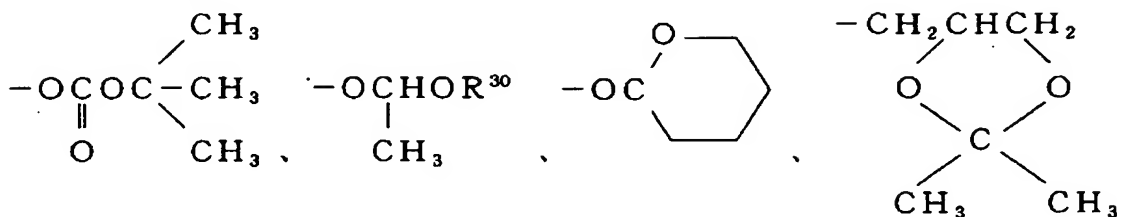
(式中、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹は同じかまたは異なり炭素数1～10の炭化水素基；R¹³、R¹⁶はHまたは炭素数1～10の炭化水素基；R¹⁷、R²³は炭素数2～10の2価の炭化水素基)などがあげられる。

【0373】

さらに、具体的には、

【0374】

【化143】

$$-\text{OC}(\text{CH}_3)_3, -\text{OCH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3,$$
(R³⁰は炭素数1～10のアルキル基)

【0375】

などが好ましく例示される。

【0376】

なかでも酸と反応して-OH基、-COOH基に変化するものが好ましく、現像液への溶解性が良好な点から-COOH基に変化するものが好ましい。

【0377】

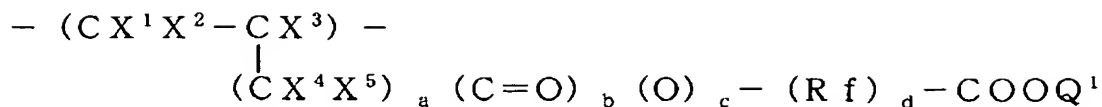
酸解離性または酸分解性官能基を有する構造単位としては、好ましくは構造単位N1、N2である。

【0378】

構造単位N1は酸の作用によってカルボキシル基に変化する酸解離性官能基Q¹を有するエチレン性単量体からなるものであって、フッ素原子を含んでいても含んでいなくてもよい。具体例としては、式：

【0379】

【化144】

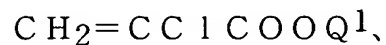
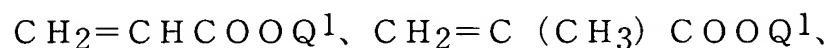


【0380】

(式中、 Q^1 は酸解離性官能基； X^1 、 X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 はH、F、Cl、 CH_3 または CF_3 ； X^4 および X^5 は同じかまたは異なり、H、Fまたは CF_3 ；Rfは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0～3の整数；b、cおよびdは同じかまたは異なり、0または1)で示される構造単位N1があげられる。

【0381】

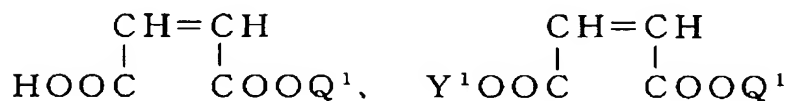
このうちフッ素原子を含まないもの($d=0$)としては、具体的には
アクリル系単量体



マレイン酸系単量体

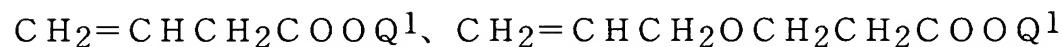
【0382】

【化145】



【0383】

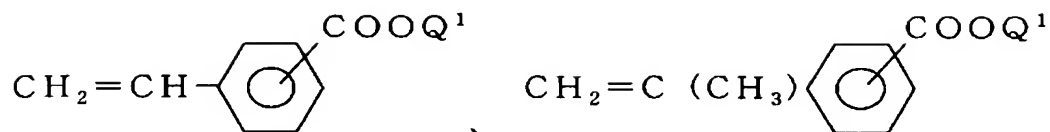
アリル系単量体



スチレン系

【0384】

【化146】

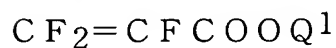
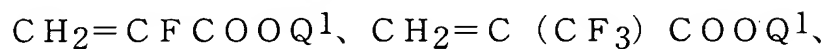


【0385】

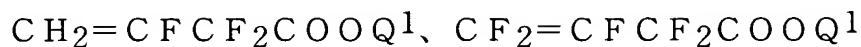
などが挙げられ、

また主鎖にフッ素原子を含むもの ($d=0$) として

フッ素アクリル系単量体



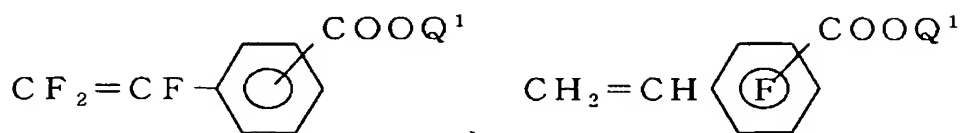
含フッ素アリル系



含フッ素スチレン系

【0386】

【化147】

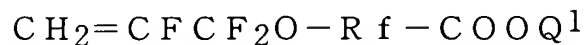


【0387】

などが挙げられ、

側鎖にフルオロアルキル基 ($d=1$) を有するものとして、

好ましくはN1-1

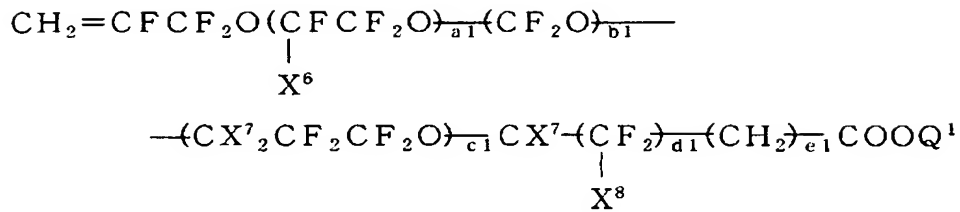


(式中、 Q^1 、 Rf は前述のA3と同じ)

具体的には

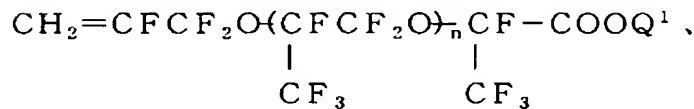
【0388】

【化 148】

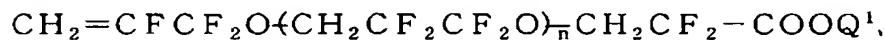
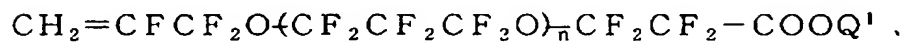
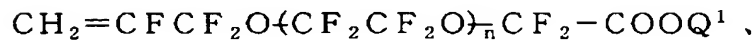


(a1+b1+c1:0~30、d1:0または1、e1:0~5、X⁶:FまたはCF₃、X⁷:HまたはF、X⁸:H、FまたはCF₃)、

さらに具体的には、



(n: 1~30の整数)



(n: 1~30の整数)

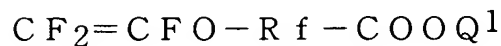


【0389】

などがあげられる。

【0390】

また好ましくはN1-2

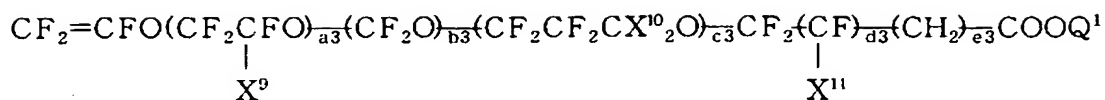


(式中、Q¹、Rfは前述のA3と同じ)

具体的には

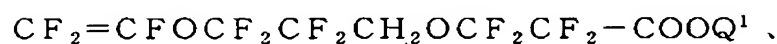
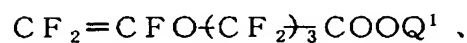
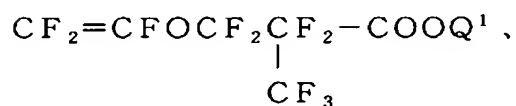
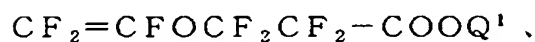
【0391】

【化 149】



(a3+b3+c3:0~30、d3:0~2、e3:0~5、X⁹、X¹¹:FまたはCF₃、X¹⁰:HまたはF)、

さらに具体的には、



【0392】

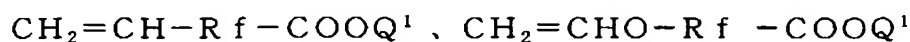
などがあげられる。

【0393】

そのほか、N1を構成する単量体としては

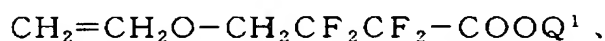
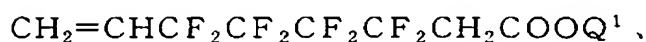
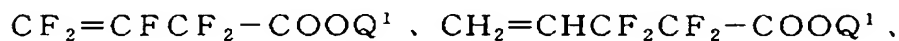
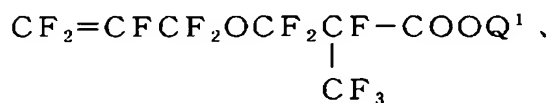
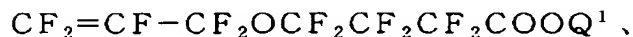
【0394】

【化150】



(Rfは式A3のRfと同じ)

などがあげられ、より具体的には、



【0395】

などがあげられる。

【0396】

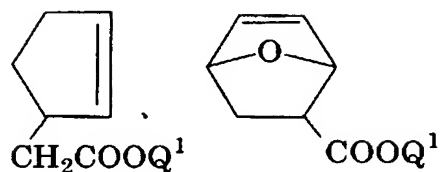
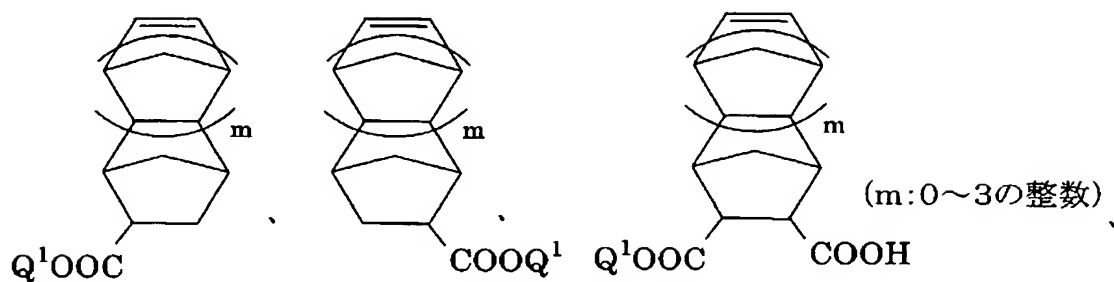
構造単位N2はM2を構成する含フッ素エチレン性単量体と共重合可能な環状の脂肪族不飽和炭化水素からなるものであって、さらにCOOH基または酸でカルボキシル基に変換できる酸解離性官能基Q¹を有するものである。これらN2を導入することで、さらなるアルカリ水溶液（現像液）可溶性の機能を向上させることができ、ポリマー全体の耐ドライエッチ性をより向上させることができる点で好ましい。

【0397】

構造単位N2を構成する単量体は具体的には
脂環式単量体：

【0398】

【化151】



【0399】

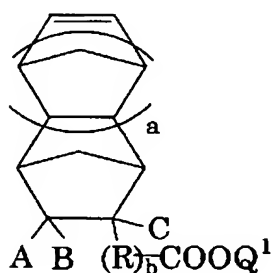
さらに構造単位N2の水素原子の一部またはすべてをフッ素原子に置換したものであっても良く重合体にさらなる透明性を付与できる点で好ましい。

【0400】

具体的には

【0401】

【化152】



【0402】

(式中、A、BおよびCはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、Rは炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0または1~3の整数、bは0または1、Q¹は

COOH基または酸解離性の官能基。ただし、bが0またはRがフッ素原子を含まない場合はA～Cのいずれか1つはフッ素原子または含フッ素アルキル基である) で表わされる含フッ素単量体があげられる。

【0403】

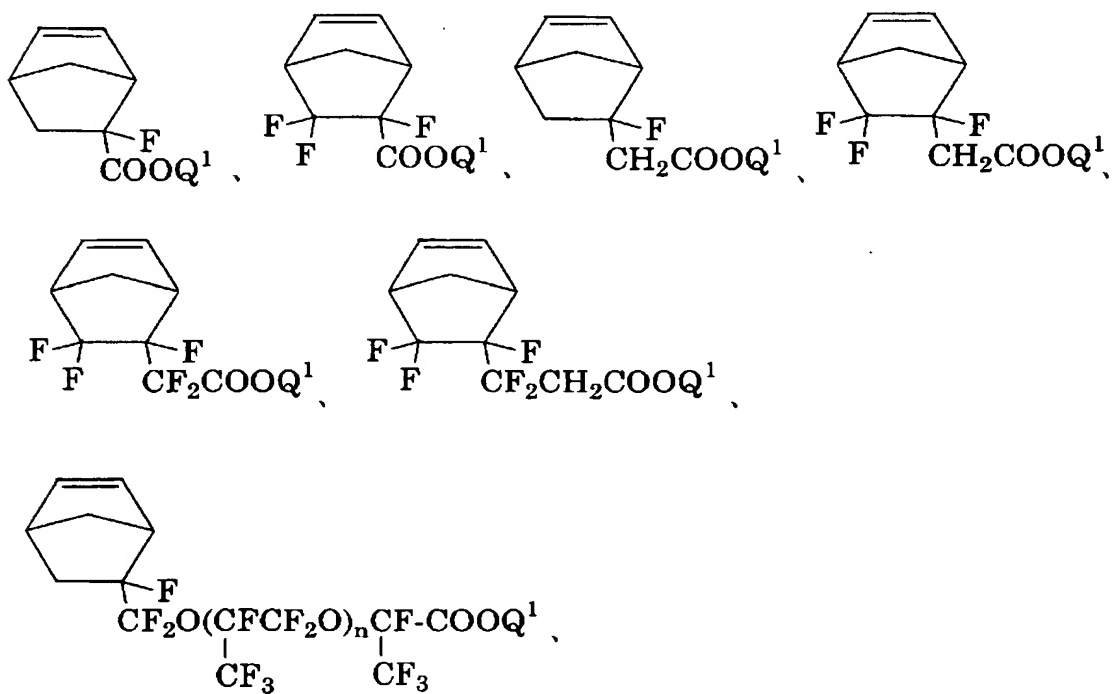
これらのなかでも、A、B、Cのいずれかがフッ素原子であることが好ましく、またはA～Cにフッ素原子が含まれない場合はRのフッ素含有率が60%以上であることが好ましく、さらにはパーフルオロアルキル基であることが、重合体に透明性を付与できる点で好ましい。

【0404】

具体的には、

【0405】

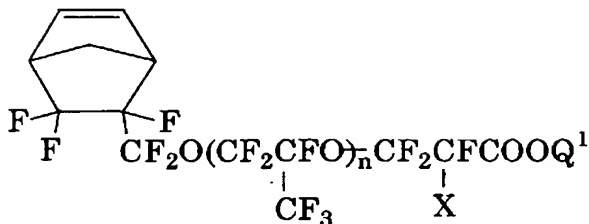
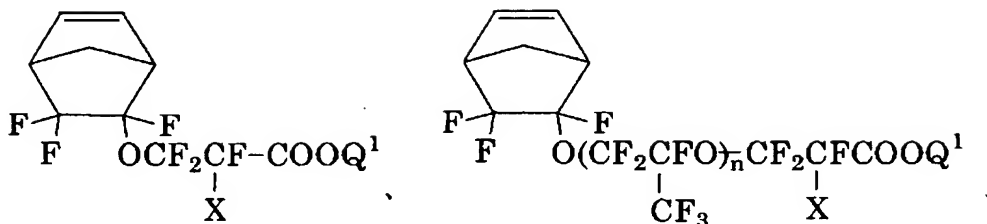
【化153】



(n : 0 ~ 10)

【0406】

【化154】



(n:0~10, X:FまたはCF₃)

【0407】

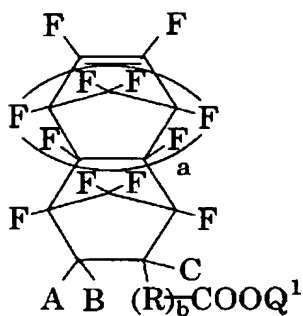
などがあげられる。

【0408】

または、

【0409】

【化155】



【0410】

(式中、A、BおよびCはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、Rは炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0または1~3の整数、bは0または1、Q¹は

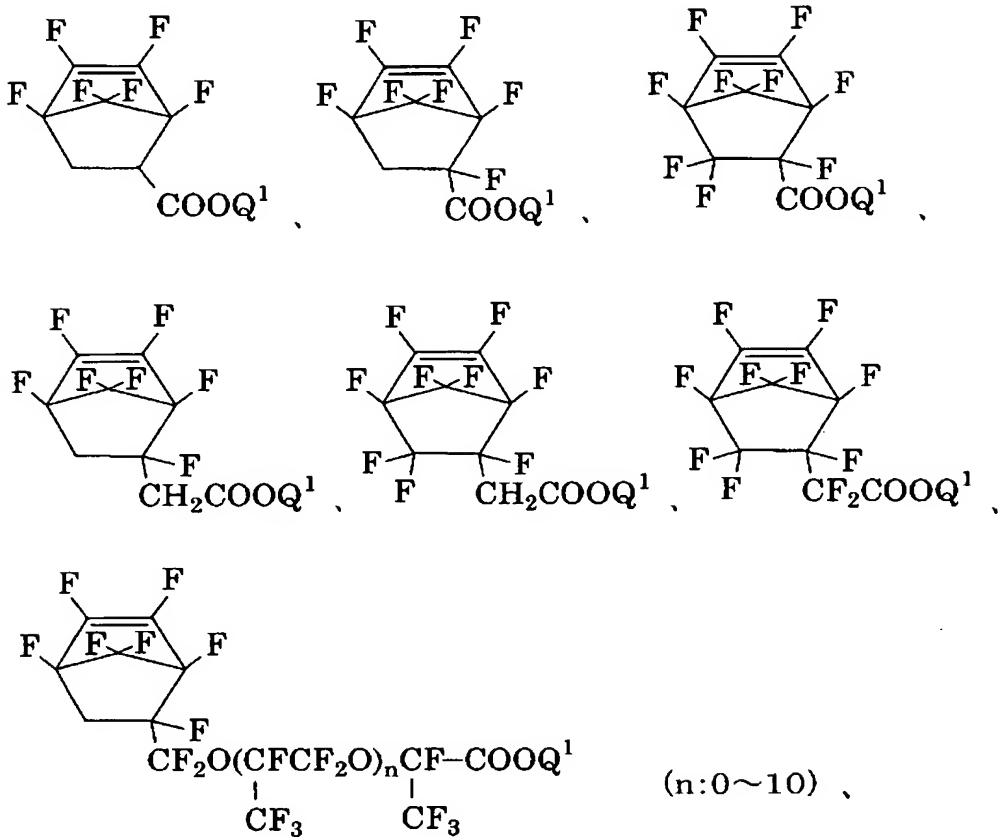
COOH基または酸解離性の官能基である) で表わされる含フッ素単量体があげられる。

【0411】

具体的には、

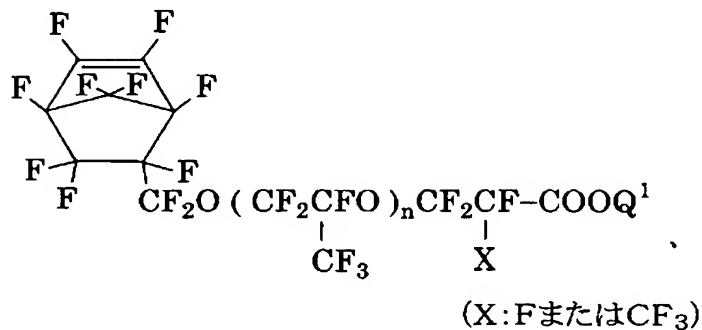
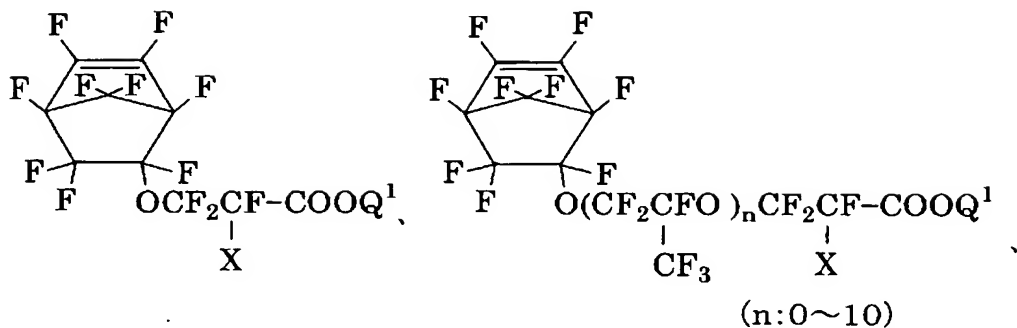
【0412】

【化156】



【0413】

【化157】



【0414】

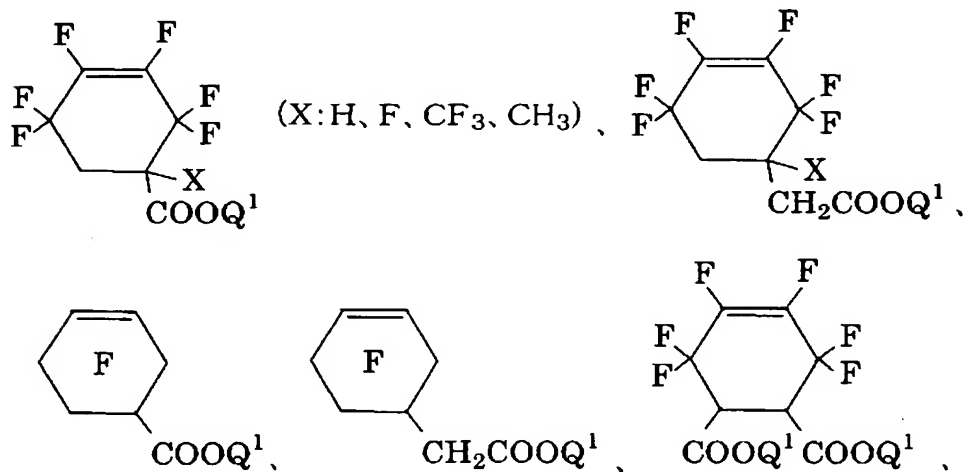
などのノルボルネン骨格を有するものが好ましくあげられる。

【0415】

そのほか、

【0416】

【化158】



【0417】

などもあげられる。

【0418】

構造単位N1、N2において、酸解離性官能基 Q^1 は三級炭素有する炭化水素基から選ばれるものであって、その三級炭素が直接カルボキシル基に結合した構造を取り得るものであれば良い。例えば、*t*-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基などが挙げられるが、酸解離反応性が特に良好な点で*t*-ブチル基： $-C(CH_3)_3$ が好ましい。

【0419】

式(13)の含フッ素重合体において、構造単位M2は含フッ素エチレン性単量体からなるもので共重合体に良好な透明性、特に短波長の紫外線（たとえば157nm）に対する透明性を向上させる効果を与えうる点で好ましい。

【0420】

構造単位M2を構成する単量体として具体的には、
 $CF_2=CF_2$ 、 $CF_2=CFCl$ 、 $CH_2=CF_2$ 、 $CFH=CH_2$ 、
 $CFH=CF_2$ 、 $CF_2=CF CF_3$ 、 $CH_2=CF CF_3$ 、
 $CH_2=CH CF_3$ などが挙げられる。

【0421】

なかでも、共重合性が良好でかつ透明性を付与する効果が高い点で、テトラフルオロエチレン（ $CF_2=CF_2$ ）、クロロトリフルオロエチレン（ $CF_2=CFCl$ ）が好ましい。

【0422】

酸解離性または酸分解性官能基 Q^1 を有さない任意成分Nとしては、つぎのN3またはN4が例示できる。

【0423】

構造単位N3の例としては、環状の脂肪族不飽和炭化水素からなるもので、上記M2を構成する含フッ素エチレン性単量体と共重合可能なものが選ばれる。これらN3を導入することで、透明性に加えて耐ドライエッチ性を向上させることが出来る点で好ましい。

【0424】

またさらに、耐ドライエッチング性を低下させずにM1含有比率を調整できる点で好ましい。

【0425】

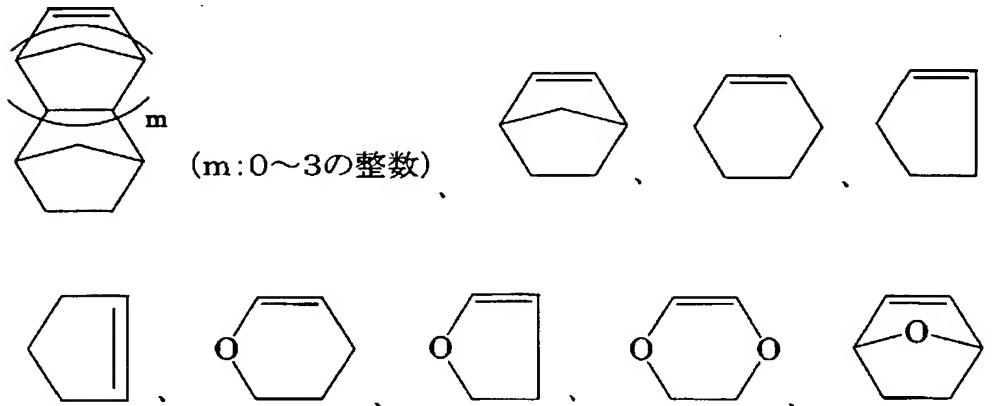
また構造単位N3の水素原子の一部またはすべてをフッ素原子に置換したものであっても良く、重合体にさらなる透明性を付与できる点で好ましい。

【0426】

構造単位N3を構成する単量体として具体的には

【0427】

【化159】



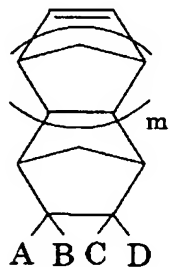
【0428】

含フッ素脂環式単量体:

式:

【0429】

【化160】



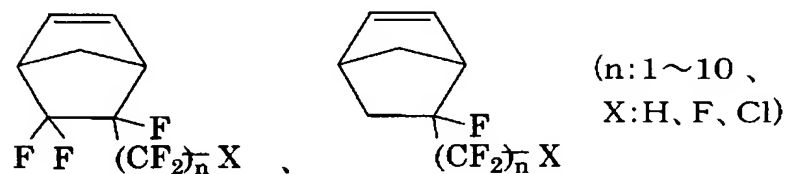
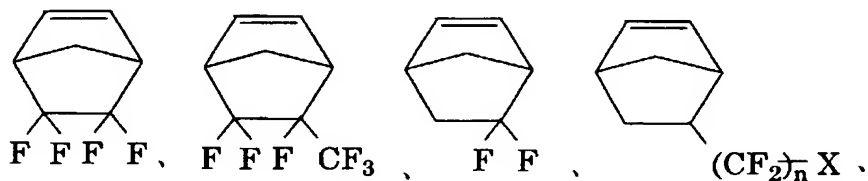
【0430】

(式中、A、B、CおよびDはH、F、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10の含フッ素アルキル基、mは0～3の整数。ただし、A～Dのいずれか1つはフッ素原子を含む)

具体的には、

【0431】

【化161】



【0432】

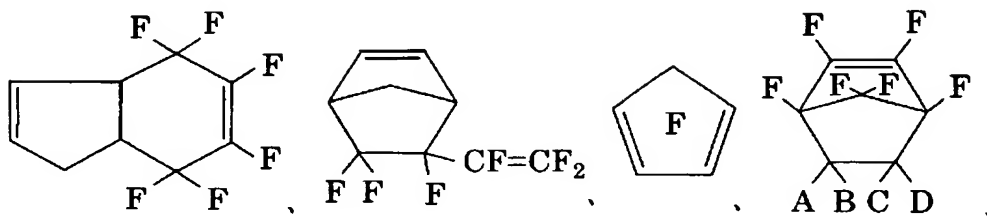
などがあげられる。

【0433】

そのほか、

【0434】

【化162】



(A、B、C、DはH、F、
炭素数1～10の
アルキル基または
含フッ素アルキル基)

【0435】

などもあげられる。

【0436】

なかでも、ノルボルネン誘導体が好ましい。

【0437】

構造単位 N4 は、他の構造単位を構成するための単量体と共重合できるものから選ばれる。

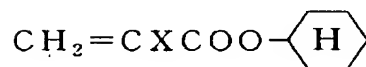
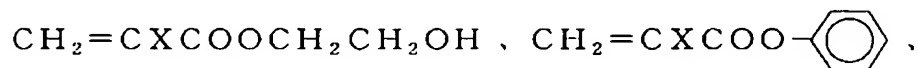
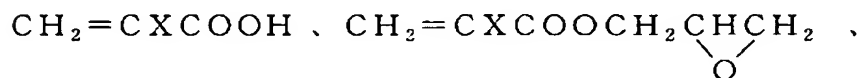
【0438】

例えば、

アクリル系単量体（ただし M2、N1、N2 を与える単量体は除く）：

【0439】

【化163】



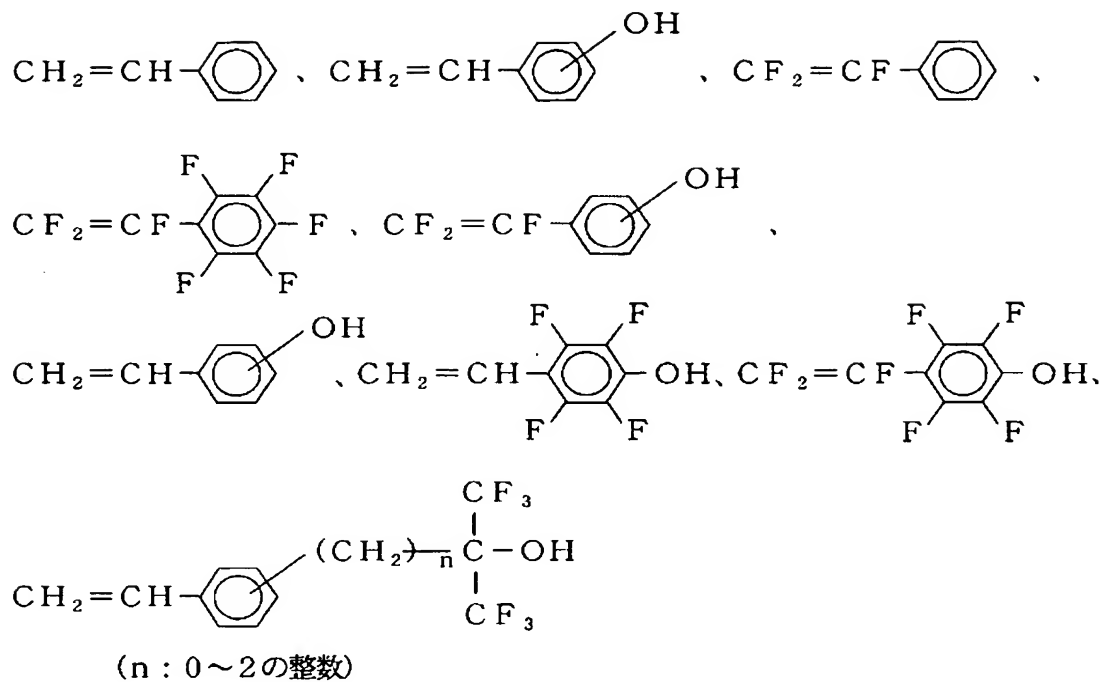
(X: H、CH₃、F、CF₃から選ばれるもの)

【0440】

スチレン系単量体：

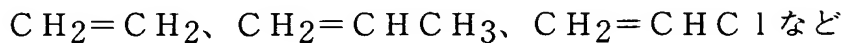
【0441】

【化164】



【0442】

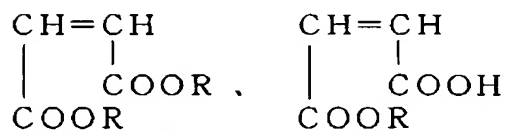
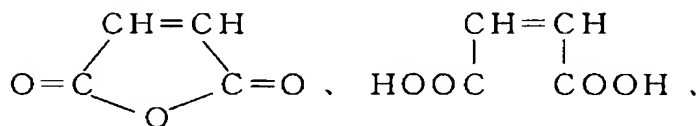
エチレン系単量体:



マレイン酸系単量体:

【0443】

【化165】



(Rは炭素数1～20の炭化水素基)

【0444】

アリル系単量体:



$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ など

アリルエーテル系単量体:

【0445】

【化166】

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}$,

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}(\text{CF}_2)_n\text{X}$,

(R: 炭素数 1~20 の炭化水素基)

(n: 1~10, X: H, Cl, F)

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$,

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{\text{CHCH}_2}}$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}_2}}$

【0446】

その他の単量体:

【0447】

【化167】

$\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{R}$, $\text{CH}_2=\text{CHOC}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{-}}\text{R}$,

(R はフッ素で置換されてもよい炭素数 1~20 のアルキル基) ,

より具体的には、

$\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_n\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{C}_6\text{H}_5$,

$\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{C}_6\text{H}_{11}$, $\text{CH}_2=\text{CHOC}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{-}}(\text{CH}_2)_n\text{H}$,

$\text{CH}_2=\text{CHOC}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{-}}\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CHOC}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{-}}\text{C}_6\text{H}_{11}$,

$\text{CH}_2=\text{CHO}\underset{\text{X}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}_2)_n\text{H}$,

(X: H または CH_3)

【0448】

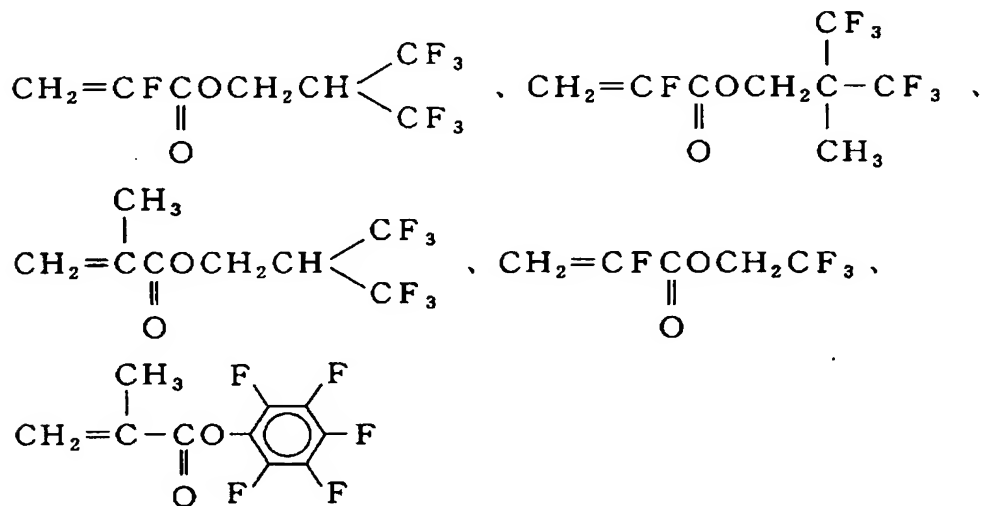
などが挙げられる。

【0449】

また、任意構造単位Nに関しては、たとえば、耐熱性、機械特性向上を狙って、高T_gまたは高融点のポリマーを目的とする場合、Nの単量体は嵩高い側鎖のものから選ばれるのが好ましく、たとえば、

【0450】

【化168】



【0451】

などが好ましく選択できる。

【0452】

本発明の含フッ素重合体の好ましい形態としては、つぎのものがあげられるが、これらのみに限定されない。

(I) - (M1) - (M2) - の共重合体であって、構造単位M2がTFEまたはCTFEに由来する構造単位であり、構造単位M1が前記式(15)の含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体由来の構造単位であり、構造単位M2が40～65モル%、構造単位M1が35～60モル%である含フッ素共重合体。

【0453】

この含フッ素共重合体は透明性が高く、耐ドライエッチング性に優れている点

で好ましい。

【0454】

(I I) - (M 1) - (M 2) - (N 3) - の共重合体であって、構造単位 M 2 が T F E または C T F E に由来する構造単位であり、構造単位 M 1 が前記式 (15) の含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体由来の構造単位であり、構造単位 N 3 が前記構造単位 N 3 の環状の不飽和脂肪族炭化水素化合物から選ばれる単量体由来の構造単位であり、構造単位 M 2 が 40 ~ 60 モル%、構造単位 M 1 が 10 ~ 45 モル%、構造単位 N 3 が 1 ~ 50 モル%である含フッ素共重合体。

【0455】

この含フッ素共重合体は、耐ドライエッチング性を低下させずに構造単位 M 1 に含まれている官能基量を調整できる点で好ましい。特に構造単位 N 3 としては、前記に例示したノルボルネン誘導体から選ばれるものが好ましい。

【0456】

(I I I) - (M 1) - (M 2) - (N 1) - の共重合体であって、構造単位 M 2 が T F E または C T F E に由来する構造単位であり、構造単位 M 1 が前記式 (15) の含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体由来の構造単位であり、構造単位 N 1 が前記構造単位 N 1 のうち酸の作用によってカルボキシル基に変化する酸解離性官能基 Q¹ を有するエチレン性単量体から選ばれる単量体由来の構造単位であり、構造単位 M 2 が 10 ~ 60 モル%、構造単位 M 1 が 1 ~ 50 モル%、構造単位 N 1 が 5 ~ 70 モル%である含フッ素共重合体。

【0457】

この含フッ素共重合体は、含フッ素重合体の現像液への溶解性を向上させることができ、高感度化、高解像化が可能になる点で好ましい。特に構造単位 N 1 はフッ素原子を含むものが好ましく、より具体的には、前記に例示した化合物のうち、官能基 Q¹ を有する含フッ素アクリル系単量体、含フッ素アリル系単量体、含フッ素スチレン系単量体、側鎖にフルオロアルキル基を有する前記 N 1 - 1 または N 1 - 2 などの単量体由来の構造単位が、透明性をさらに向上できる点から好ましい。

【0458】

(IV) - (M1) - (M2) - (N2) - の共重合体であって、構造単位M2がTFEまたはCTFEに由来する構造単位であり、構造単位M1が前記式(15)の含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体由来の構造単位であり、構造単位N2が前記構造単位N2のうち酸の作用によってカルボキシル基に変化する酸解離性官能基 Q^1 を有する脂肪族不飽和炭化水素から選ばれる単量体由来の構造単位であり、構造単位M2が40～65モル%、構造単位M1が1～50モル%、構造単位N2が1～50モル%である含フッ素共重合体。

【0459】

この含フッ素共重合体は、含フッ素重合体の現像液への溶解性を向上させることができ、高感度化、高解像化が可能になる点で、さらには耐ドライエッチング性を向上できる点で好ましい。特に構造単位N2はノルボルネン誘導体由来のものが好ましく、さらにフッ素原子、含フッ素アルキル基を含有するノルボルネン誘導体由来の構造単位が、透明性をさらに向上できる点から好ましい。

【0460】

本発明の式(13)の含フッ素共重合体は、酸による解離反応後に得られるOH基含有共重合体またはOH基とCOOH基とが共存する含フッ素共重合体が現像液に対して十分な溶解性を有する必要がある。そのために必要な酸解離性官能基(前記含フッ素重合体(III)または(IV)のように、酸によりOH基に変化するものに加えてCOOH基が共存する場合はそれらの合計)の含有率は重合体の構成成分(単量体の種類)や分子量などにより左右され、異なるが含フッ素共重合体を構成する全構造単位に対して15モル%以上であることが好ましく、さらには20モル%以上、より好ましくは、25モル%以上含有することである。

【0461】

本発明者らは、酸解離性官能基を有する含フッ素重合体を用いたレジスト組成物の検討、それを用いたレジストパターン形成の検討において、含フッ素重合体がシリコンウエハ基材への密着性が乏しく、現像時の剥離、微細レジストパターンの亀裂の発生、などの問題点を見出した。

【0462】

またさらに、レジスト塗膜表面の撥水性が高く、パドル現像時に現像液がはじき、現像液がなじまず、均質な現像が得られないという問題も合わせて見出した。

【0463】

本発明者らは、これら問題点を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、本発明の含フッ素重合体における酸解離性官能基の一部を解離させ、OH基とする（酸によりOH基に変化するものに加えてCOOH基が共存する場合はOH基またはCOOH基の少なくとも一方とする）ことで上記二つの問題点を解決できることを見出した。つまり、含フッ素共重合体として、ごく一部でも部分解離（または部分脱保護とも言う）したものをを用いることで、基材との密着性が改善され、かつ現像液のはじきも改善され均一な現像が可能となることを見出した。

【0464】

本発明の含フッ素共重合体において酸解離性官能基を解離（脱保護）させOH基（共存する場合はOH基およびCOOH基）を存在させる割合は、共重合体の種類、組成等により異なるが、解離後のOH基（共存する場合はOH基とCOOH基の合計）を含フッ素共重合体を構成する全構造単位に対して1.0モル%以上、15モル%未満の範囲で存在させたものをを用いることが好ましい。より好ましくは1～10モル%、さらに好ましくは2～5モル%である。解離率（脱保護率）が高くなりすぎて、OH基（共存する場合はOH基とCOOH基の合計）の含有率が高くなりすぎると、現像時、未露光部分も可溶化してしまい、レジストパターンが形成できなくなる。

【0465】

解離率（脱保護率）が低すぎてOH基（共存する場合はOH基とCOOH基の合計）の含有量が少なすぎると、基材密着性、現像の均一性に対する効果が不十分となる。

【0466】

式（13）の含フッ素重合体の分子量は用途、目的、使用形態に応じて数平均分子量で1000～1000000の範囲から選択できるが、好ましくは、3000～70000、さらに好ましくは5000～50000程度であり、低

すぎる分子量は得られる重合体被膜の耐熱性や機械特性が不十分となりやすく、高すぎる分子量は加工性の面で不利になりやすい。特にコーティング用材料の形態として薄層被膜の形成を目的とする場合、高すぎる分子量は成膜性において不利となり、好ましくは300000以下、特に好ましくは、200000以下である。

【0467】

本発明の式(13)の酸反応性基含有含フッ素重合体はいずれも酸反応性の官能基Qを有することに特徴がある。含フッ素重合体にこれら官能基Qを導入する方法としては、あらゆる方法が利用可能であるが、一般には、

- ①官能基Qを有する単量体を予め合成し重合して得る方法、
 - ②一旦、他の官能基を有する重合体を合成しその重合体に高分子反応により官能基変換し官能基Qを導入する方法
- などが採用できる。

【0468】

①の方法では、それぞれ構成単位に相当する官能基Qを有する含フッ素ノルボルネン単量体、含フッ素エチレン性単量体(M2)、必要に応じて任意成分(N)に相当する単量体を、公知の種々の方法で共重合することで得られる。重合方法はラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法などが利用でき、なかでも本発明の重合体を得るための各単量体はラジカル重合性が良好で、さらに組成や分子量などの品質のコントロールがしやすい点、工業化しやすい点でラジカル重合法が好ましく用いられる。すなわち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機または無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また分子量は、重合に用いるモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。生成する共重合体の組成は、仕込み単量体の組成によって制御可能である。

【0469】

②の方法で酸解離性または酸分解性の官能基を導入する例としては、①の方法

と同様にして式(13)で示される官能基Qを有さない重合体を作製した後、その構造単位M1のOH基またはカルボニル基をトルエンスルホン酸類などの酸の存在下、エチルビニルエーテル、ジヒドロピランなどのビニルエーテル類を反応させて酸分解性の官能基(ケタール類)を導入する方法; 1, 2-ジオールを有する含フッ素重合体にケトン類を反応させて、酸分解性の官能基(環状のアセタール化合物)を得る方法などが採用できる。

【0470】

酸縮合反応性の官能基Q²は、具体的には酸またはカチオンの作用による自己縮合、重縮合あるいは架橋剤の存在下、酸の作用による架橋剤との縮合反応または重縮合反応を起こす官能基、または酸やカチオンによる転位反応(たとえば、ピナコール転位、カルビノール転位)などで、極性変化を起こす官能基であって、-OH、-COOH、-CN、-SO₃H、エポキシ基等から選ばれるものが好ましい具体例である。

【0471】

これらの酸縮合反応性の官能基Q²を有する含フッ素重合体は、ネガ型フォトレジストに用いられる。酸による縮合反応性の官能基は、光酸発生剤(B)からエネルギー線照射により発生した酸により縮合・重縮合反応または転位反応を起こすものであって、それによって自己架橋反応、分子内転位反応、架橋剤を含む組成物により架橋剤との架橋反応などが起こり、反応前の含フッ素重合体(A)自体、現像液(アルカリまたは溶剤)に可溶であったものが、不溶または難溶化させる機能を有するものである。

【0472】

またさらに本発明の縮合反応性の官能基は、酸との反応前、それ自体アルカリや溶剤などの現像液に対して可溶化する機能を付与できるもの(例、-COOH、-SO₃H、-OHなど)がなかでも好ましいが、酸により縮合反応(架橋反応)して現像液に不溶化する機能のみ(-CN、エポキシ基など)を有するものであってもよい。この場合現像液に対して可溶化する機能を有する他の官能基と組み合わせて使用したり、含フッ素重合体の骨格自体を現像液に可溶化できる構造とすることでネガ型フォトレジストとして利用できる。

【0473】

本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いる含フッ素重合体（A）において、構造単位M1として含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体を使用することで、架橋剤との組合せで、上記のネガ型フォトリジストに用いることができる。

【0474】

その場合の好ましいノルボルネン誘導体は前述の式（8）～（12）で示した好ましい具体例が同様にあげられる。

【0475】

本発明の含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン骨格をもつ含フッ素重合体はそれ自体、アルカリ水溶液（レジスト現像液）に対して溶解性が高いことから、ネガ型フォトリジストとして有用である。

【0476】

また、上記酸縮合反応性官能基 Q^2 を構造単位Nに導入することによってもネガ型フォトリジストとして使用することができる。

【0477】

本発明の化学増幅型レジスト組成物において、光酸発生剤（B）は、その物質自体にまたはその物質を含むレジスト組成物に放射線を照射することによって、酸またはカチオンを発生する化合物である。2種以上の混合物として用いることもできる。

【0478】

光酸発生剤（B）としては、たとえば有機ハロゲン化合物、スルホン酸エステル、オニウム塩、ジアゾニウム塩、ジスルホン化合物等の公知の化合物、およびこれらの混合物があげられる。

【0479】

具体的には、たとえばトリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、トリス（トリブロモメチル）-s-トリアジン、トリス（ジブロモメチル）-s-トリアジン、2,4-ビス（トリブロモメチル）-6-p-メトキシフェニル-s-トリアジンなどのハロアルキル基含有s-トリアジン誘導体、1,2,3,4-

テトラブロモブタン、1, 1, 2, 2-テトラブロモエタン、四臭化炭素、ヨードホルムなどのハロゲン置換パラフィン系炭化水素類、ヘキサブロモシクロヘキサン、ヘキサクロロシクロヘキサン、ヘキサブロモシクロドデカンなどのハロゲン置換シクロパラフィン系炭化水素類、ビス（トリクロロメチル）ベンゼン、ビス（トリブロモメチル）ベンゼンなどのハロアルキル基含有ベンゼン誘導体、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリクロロメチルフェニルスルホン等のハロアルキル基含有スルホン化合物類、2, 3-ジブロモスルホランなどのハロゲン含有スルホラン化合物類、トリス（2, 3-ジブロモプロピル）イソシアヌレートなどのハロアルキル基含有イソシアヌレート類、トリフェニルスルホニウムクロライド、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネートなどのスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネージフェニルヨードニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネートなどのヨードニウム塩、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸フェニル、1, 2, 3-トリス（p-トルエンスルホニルオキシ）ベンゼン、p-トルエンスルホン酸ベンゾインエステル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸ブチル、1, 2, 3-トリス（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン、メタンスルホン酸フェニル、メタンスルホン酸ベンゾインエステル、トリフルオロメタンスルホン酸メチル、トリフルオロメタンスルホン酸エチル、トリフルオロメタンスルホン酸ブチル、1, 2, 3-トリス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ベンゼン、トリフルオロメタンスルホン酸フェニル、トリフルオロメタンスルホン酸ベンゾインエステルなどのスルホン酸エステル類、ジフェニルジスルホンなどのジスルホン類、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2, 4-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シク

[illegible]

ニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (3-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (4-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2, 4-ジメチルフェニルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2, 4-ジメチルフェニルスルホニル (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタンなどのスルホンジアジド類、o-ニトロベンジル-p-トルエンスルホネ

ートなどの *o*-ニトロベンジルエステル類、N, N'-ジ(フェニルスルホニル)ヒドラジドなどのスルホンヒドラジド類などがあげられる。

【0480】

光酸発生剤としては、発生する酸がスルホン酸、スルフェン酸、スルフィン酸のいずれかである化合物が好ましい。具体的には、トリフェニルスルホニウム *p*-ートルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウム *p*-ートルエンスルホネートなどのオニウムのスルホン酸塩、*p*-ートルエンスルホン酸フェニル、1, 2, 3-トリス(*p*-ートルエンスルホニルオキシ)ベンゼンなどのスルホン酸エステル類、ジフェニルジスルホンなどのジスルホン類、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-(2-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-(3-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-(4-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル-(2-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル-(3-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル-(4-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-(2-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-(3-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-(4-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル-(2-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル-(3-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル-(4-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-(2-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-(3-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル-(2-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル-(3-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル-(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘ

キシルスルホニル (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (3-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (4-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (3-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (4-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2, 4, 6-トリメチル

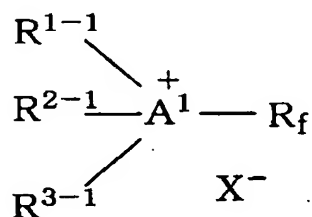
フェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2, 4-ジメチルフェニルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2, 4-ジメチルフェニルスルホニル (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタンなどのスルホンジアジド類、o-ニトロベンジル-p-トルエンスルホネートなどのo-ニトロベンジルエステル類などがあげられるが、特にスルホンジアジド類が好ましい。

【0481】

さらに上記例示に加えて、フッ素原子を含有するオニウム塩型の光酸発生剤も利用でき、たとえば式：

【0482】

【化169】



【0483】

(式中、 A^1 はヨウ素、硫黄、セレン、テルル、窒素またはリンから選ばれる元素であり；

A^1 がヨウ素の場合は、 R^{2-1} および R^{3-1} は存在せず、 R^{1-1} は炭素数1～15のアルキル基または炭素数6～15のアリール基であり；

A^1 が硫黄、セレンまたはテルルの場合は、 R^{3-1} は存在せず、 R^{1-1} および R^{2-1} はそれぞれ独立して、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～20のアリール

基、炭素数 2～30 のジアルキルアミノ基、炭素数 7～35 のアルキルアリールアミノ基または炭素数 12～40 のジアリールアミノ基であり、 R^{1-1} と R^{2-1} は互いに結合して環を形成していてもよい；

A^1 が窒素またはリンの場合は、 R^{1-1} 、 R^{2-1} および R^{3-1} はそれぞれ独立して、炭素数 1～15 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 2～30 のジアルキルアミノ基、炭素数 7～35 のアルキルアリールアミノ基または炭素数 12～40 のジアリールアミノ基であり、 R^{1-1} と R^{2-1} と R^{3-1} はそれぞれ互いに結合して 1 つ以上の環を形成してもよく、または R^{3-1} は存在せず、 R^{1-1} と R^{2-1} が結合して A^1 を含む芳香族環を形成してもよい；

ただし、前記アルキル基、ジアルキルアミノ基のアルキル基およびアルキルアリールアミノ基のアルキル基は、アリール基、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはケイ素原子で置換されていてもよく分岐していてもよく環を形成していてもよく、前記アリール基、アルキルアリールアミノ基のアリール基およびジアリールアミノ基のアリール基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、アミド基、シアノ基、アルカノイル基、アロイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基またはアシルオキシ基で置換されていてもよい；

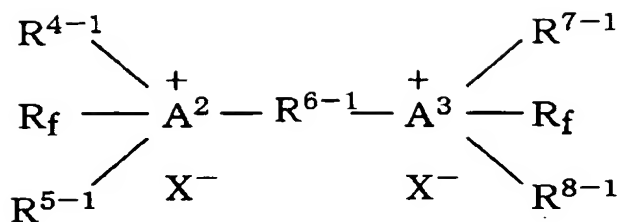
R^f は分岐していてもよく環を形成していてもよい炭素数 1～15 のペルフルオロアルキル基または該ペルフルオロアルキル基のフッ素の一部が水素で置換されたものであり；

X^- はブレンステッド酸の共役塩基である) で表されるフルオロアルキルオニウム塩

または式：

【0484】

【化170】



【0485】

(式中、A²およびA³は同じかまたは異なり、いずれもヨウ素、硫黄、セレン、テルル、窒素またはリンから選ばれる元素であり；

A²またはA³がヨウ素の場合は、R⁴⁻¹、R⁵⁻¹、R⁷⁻¹およびR⁸⁻¹は存在せず；
A²またはA³が硫黄、セレンまたはテルルの場合は、R⁵⁻¹およびR⁸⁻¹は存在せず、R⁴⁻¹およびR⁷⁻¹はそれぞれ独立して、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数2～30のジアルキルアミノ基、炭素数7～35のアルキルアリールアミノ基または炭素数12～40のジアリールアミノ基であり；

A²またはA³が窒素またはリンの場合は、R⁴⁻¹、R⁵⁻¹、R⁷⁻¹およびR⁸⁻¹はそれぞれ独立して、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数2～30のジアルキルアミノ基、炭素数7～35のアルキルアリールアミノ基または炭素数12～40のジアリールアミノ基であり、R⁴⁻¹とR⁵⁻¹、またはR⁷⁻¹とR⁸⁻¹はそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい；

ただし、前記アルキル基、ジアルキルアミノ基のアルキル基およびアルキルアリールアミノ基のアルキル基は、アリール基、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはケイ素原子で置換されていてもよく分岐していてもよく環を形成していてもよく、前記アリール基、アルキルアリールアミノ基のアリール基およびジアリールアミノ基のアリール基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、アミド基、シアノ基、アルカノイル基、アロイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基またはアシルオキシ基で置換されていてもよい；

R⁶⁻¹はアリール基、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはケイ

素原子で置換されていてもよく分岐していてもよく環を形成していてもよい炭素数 1 ～ 1 5 のアルキレン基；

R f は分岐していてもよく環を形成していてもよい炭素数 1 ～ 1 5 のペルフルオロアルキル基または該ペルフルオロアルキル基のフッ素の一部が水素で置換されたものであり；

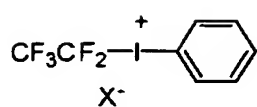
X⁻はブレンステッド酸の共役塩基である）で表されるフルオロアルキルオニウム塩型などが好ましくあげられる。

【 0 4 8 6 】

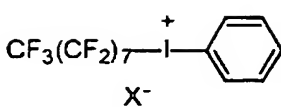
具体例としては、中心元素がヨウ素であるフルオロアルキルオニウム塩：

【 0 4 8 7 】

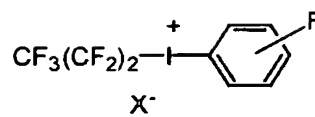
【化171】



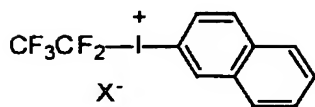
(I-1)



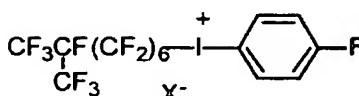
(I-2)



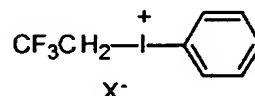
(I-3)



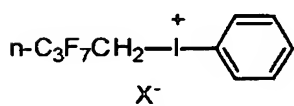
(I-4)



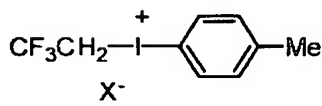
(I-5)



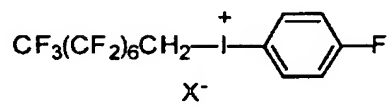
(I-6)



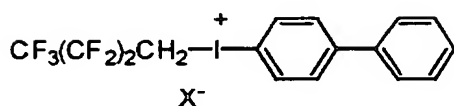
(I-7)



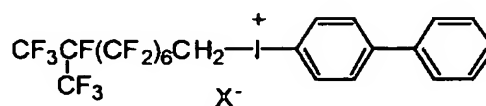
(I-8)



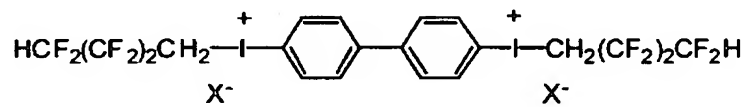
(I-9)



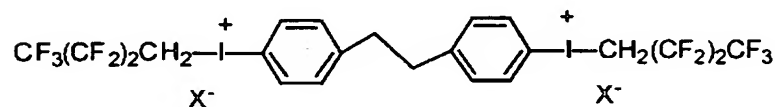
(I-10)



(I-11)



(I-12)



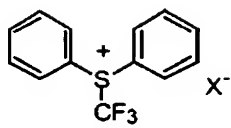
(I-13)

【0488】

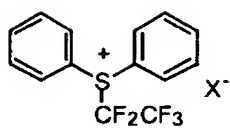
中心元素が硫黄であるフルオロアルキルオニウム塩:

【0489】

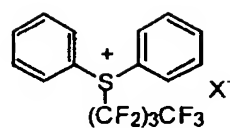
【化 172】



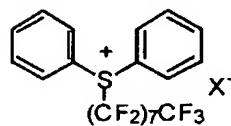
(S-1)



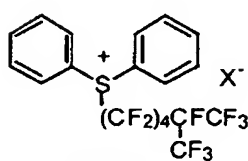
(S-2)



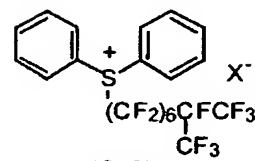
(S-3)



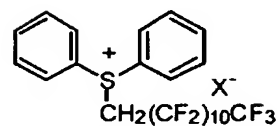
(S-4)



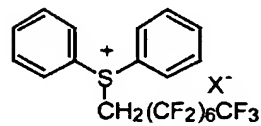
(S-5)



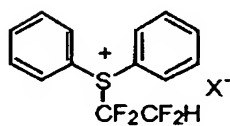
(S-6)



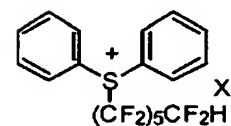
(S-7)



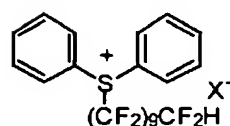
(S-8)



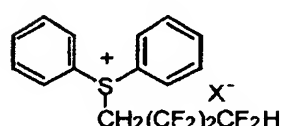
(S-9)



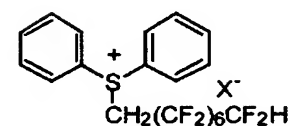
(S-10)



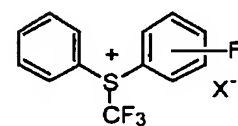
(S-11)



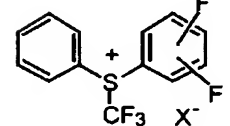
(S-12)



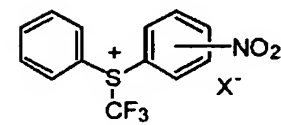
(S-13)



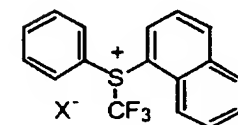
(S-14)



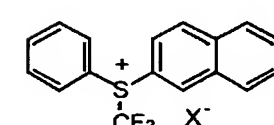
(S-15)



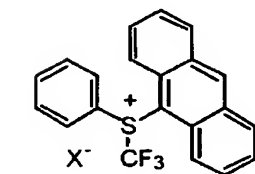
(S-16)



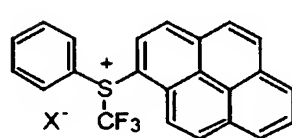
(S-17)



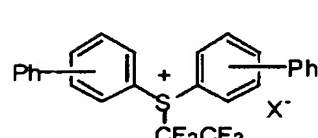
(S-18)



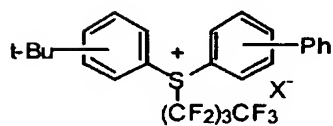
(S-19)



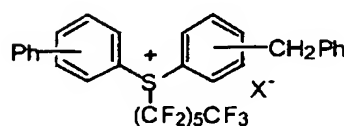
(S-20)



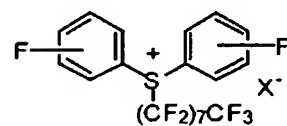
(S-21)



(S-22)



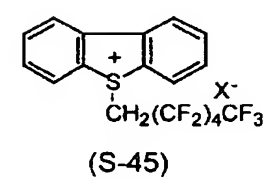
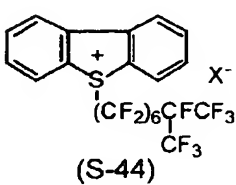
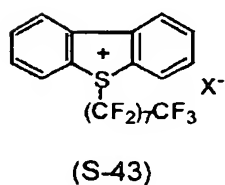
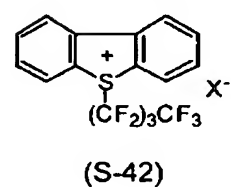
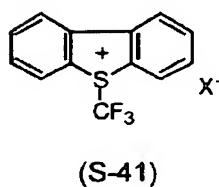
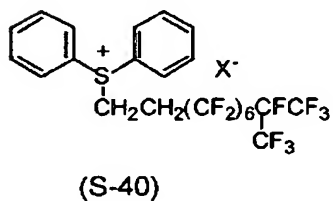
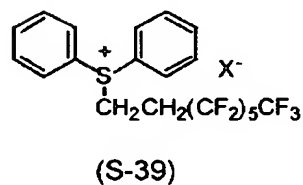
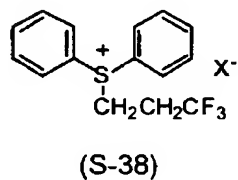
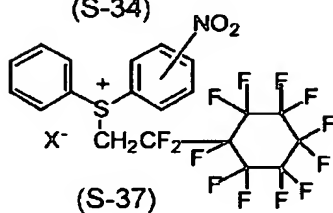
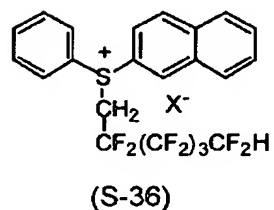
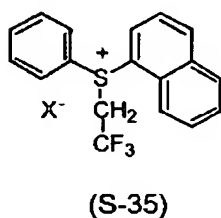
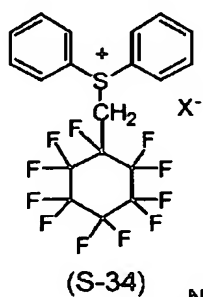
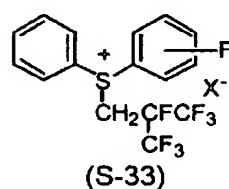
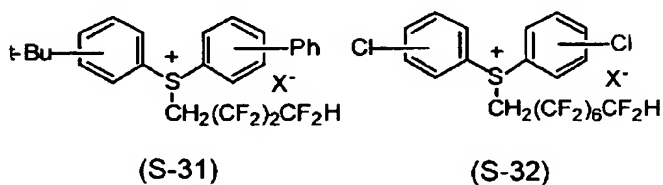
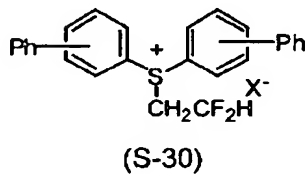
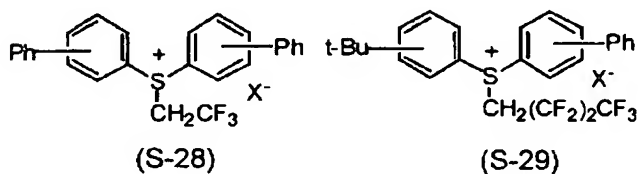
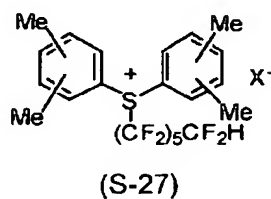
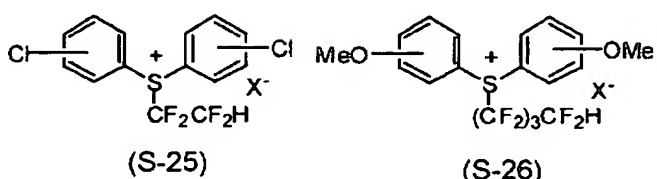
(S-23)



(S-24)

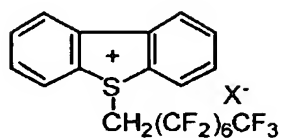
【0490】

【化173】

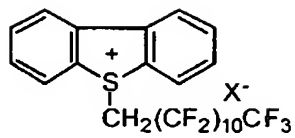


【0491】

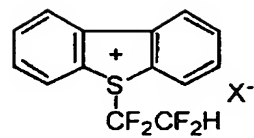
【化174】



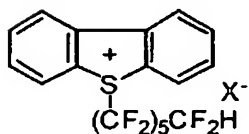
(S-46)



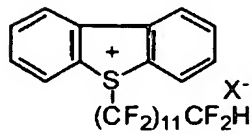
(S-47)



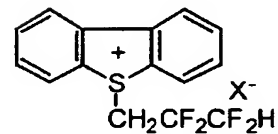
(S-48)



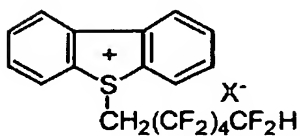
(S-49)



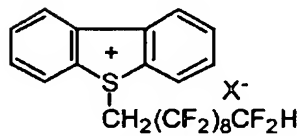
(S-50)



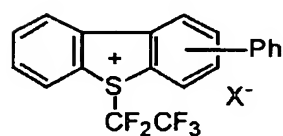
(S-51)



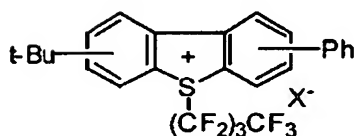
(S-52)



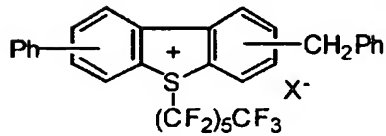
(S-53)



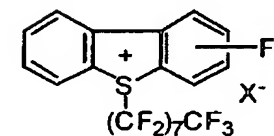
(S-54)



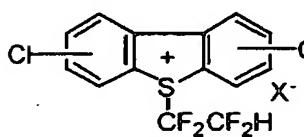
(S-55)



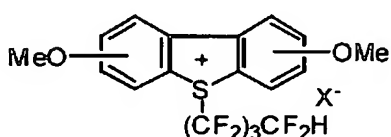
(S-56)



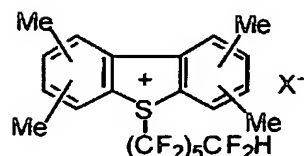
(S-57)



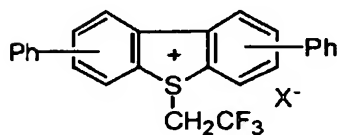
(S-58)



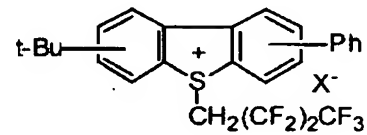
(S-59)



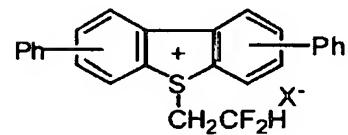
(S-60)



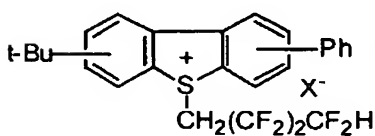
(S-61)



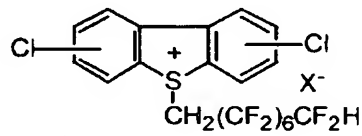
(S-62)



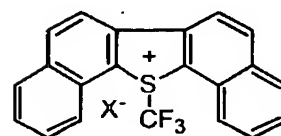
(S-63)



(S-64)



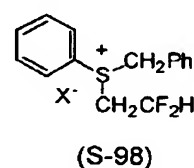
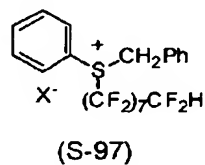
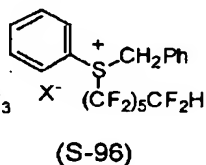
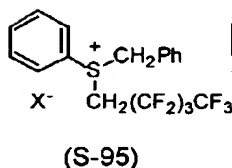
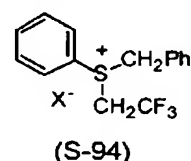
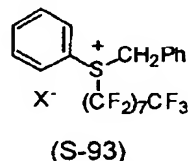
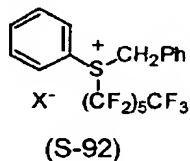
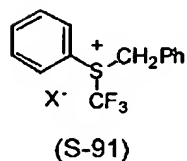
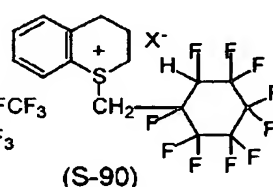
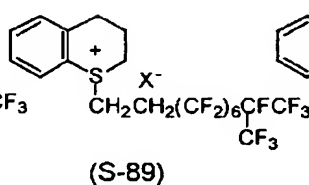
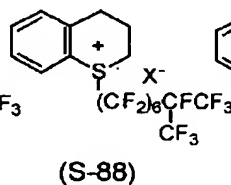
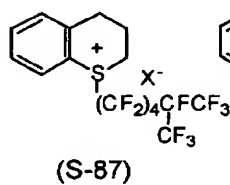
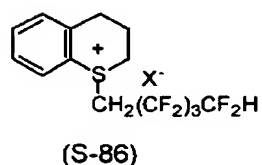
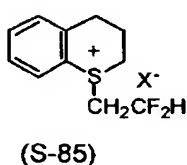
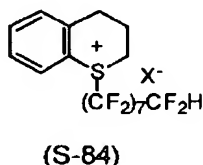
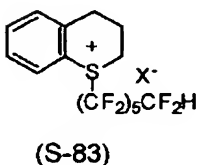
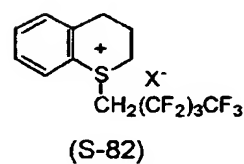
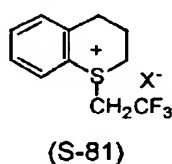
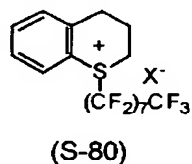
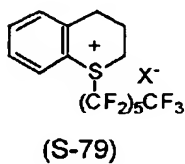
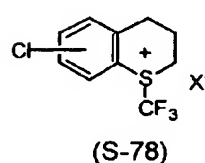
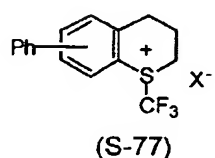
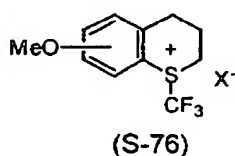
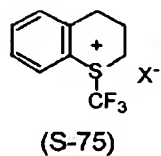
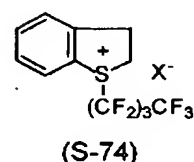
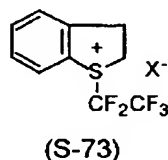
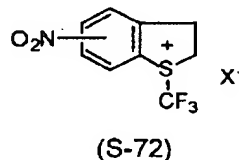
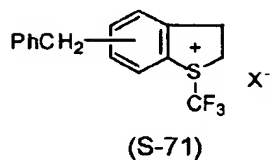
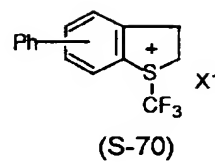
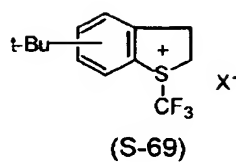
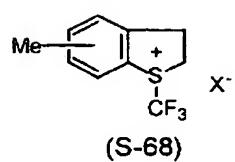
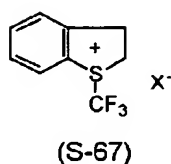
(S-65)



(S-66)

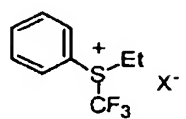
【0492】

【化175】

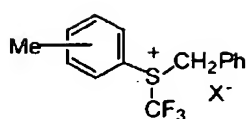


【0493】

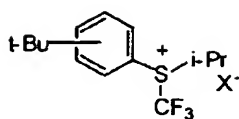
【化176】



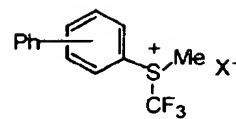
(S-99)



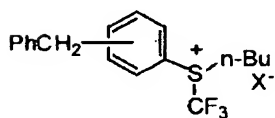
(S-100)



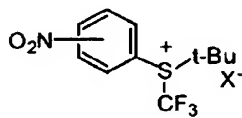
(S-101)



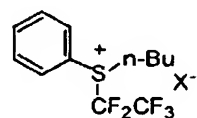
(S-102)



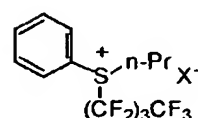
(S-103)



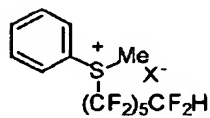
(S-104)



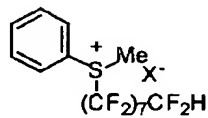
(S-105)



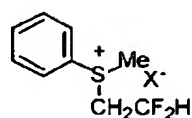
(S-106)



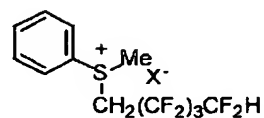
(S-107)



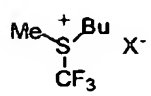
(S-108)



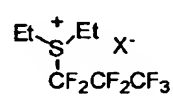
(S-109)



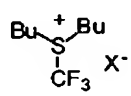
(S-110)



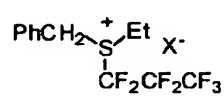
(S-111)



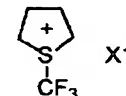
(S-112)



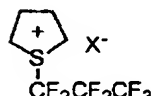
(S-113)



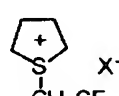
(S-114)



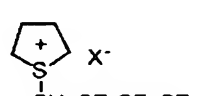
(S-115)



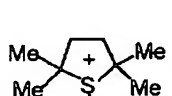
(S-116)



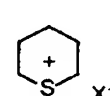
(S-117)



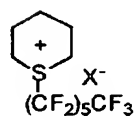
(S-118)



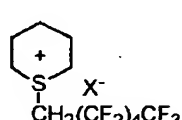
(S-119)



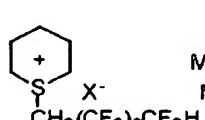
(S-120)



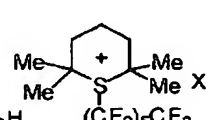
(S-121)



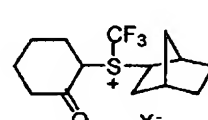
(S-122)



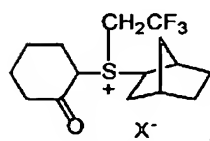
(S-123)



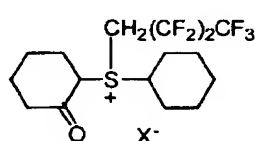
(S-124)



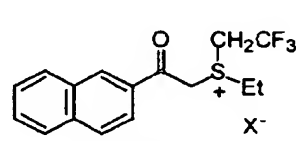
(S-125)



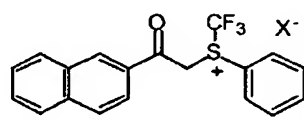
(S-126)



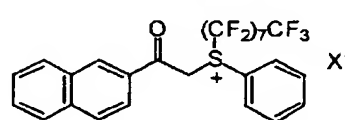
(S-127)



(S-128)



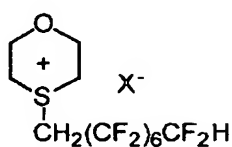
(S-129)



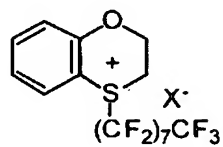
(S-130)

【0494】

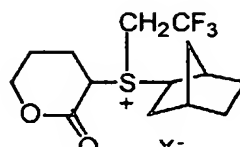
【化177】



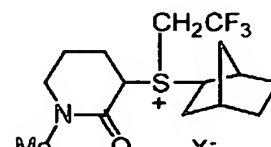
(S-131)



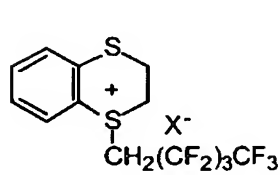
(S-132)



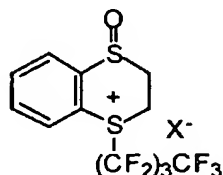
(S-133)



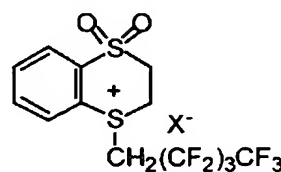
(S-134)



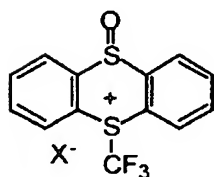
(S-135)



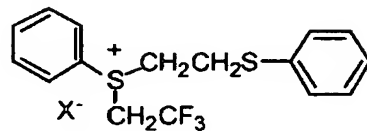
(S-136)



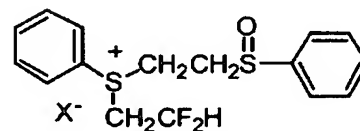
(S-137)



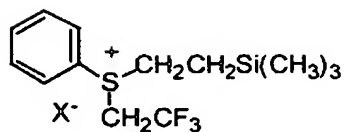
(S-138)



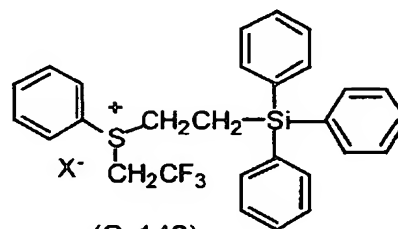
(S-139)



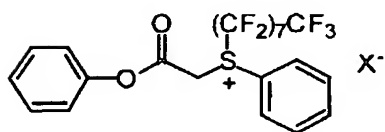
(S-140)



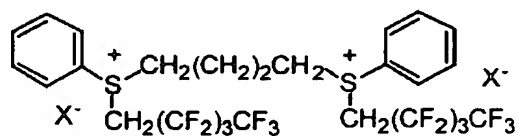
(S-141)



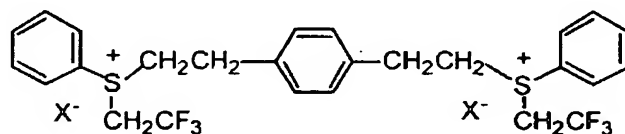
(S-142)



(S-143)



(S-144)



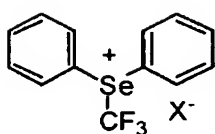
(S-145)

【 0 4 9 5 】

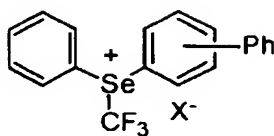
中心元素がセレンであるフルオロアルキルオニウム塩：

【 0 4 9 6 】

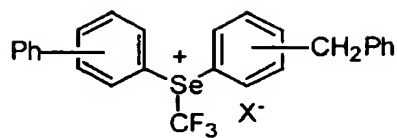
【化178】



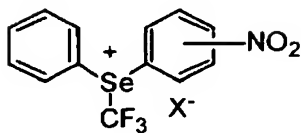
(Se-1)



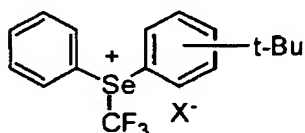
(Se-2)



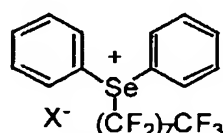
(Se-3)



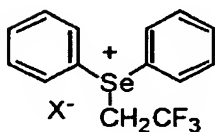
(Se-4)



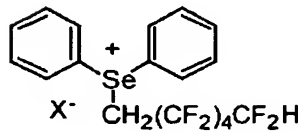
(Se-5)



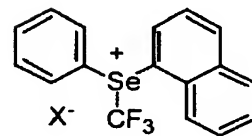
(Se-6)



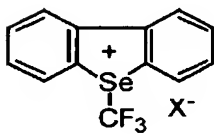
(Se-7)



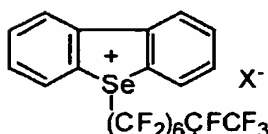
(Se-8)



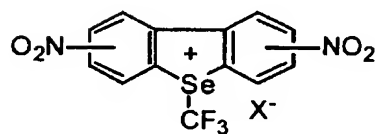
(Se-9)



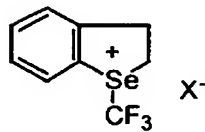
(Se-10)



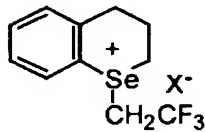
(Se-11)



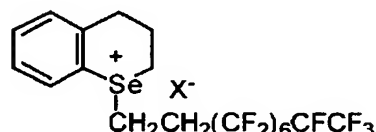
(Se-12)



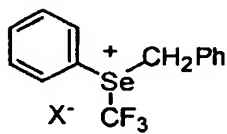
(Se-13)



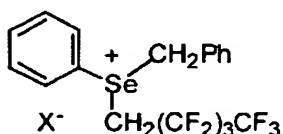
(Se-14)



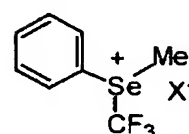
(Se-15)



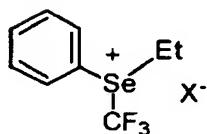
(Se-16)



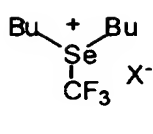
(Se-17)



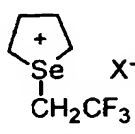
(Se-18)



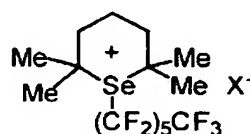
(Se-19)



(Se-20)



(Se-21)



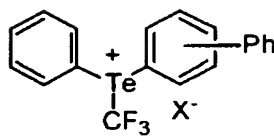
(Se-22)

【0497】

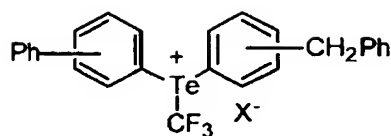
中心元素がテルルであるフルオロアルキルオニウム塩：

【 0 4 9 8 】

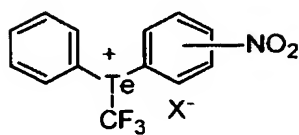
(Te-1)



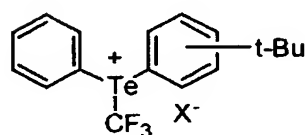
(Te-2)



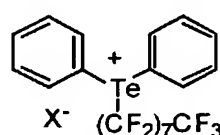
(Te-3)



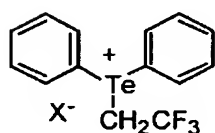
(Te-4)



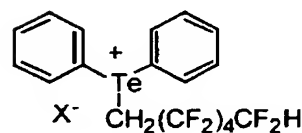
(Te-5)



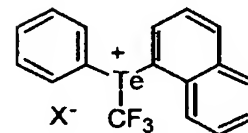
(Te-6)



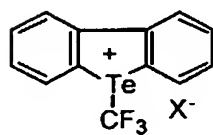
(Te-7)



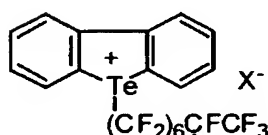
(Te-8)



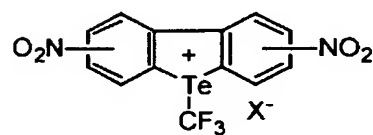
(Te-9)



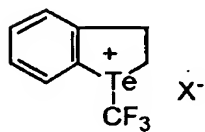
(Te-10)



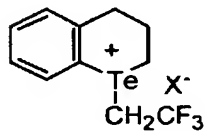
(Te-11)



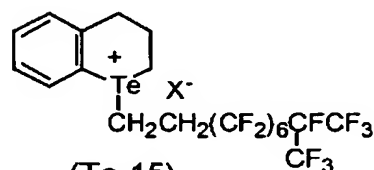
(Te-12)



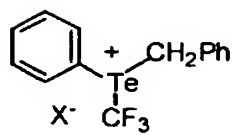
(Te-13)



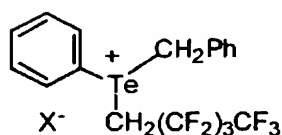
(Te-14)



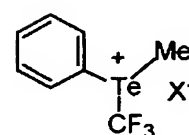
(Te-15)



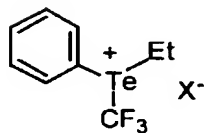
(Te-16)



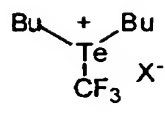
(Te-17)



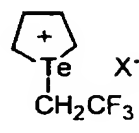
(Te-18)



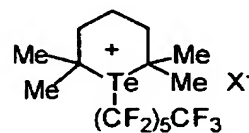
(Te-19)



(Te-20)



(Te-21)



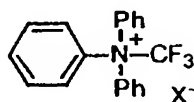
(Te-22)

出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 0 9 5 3

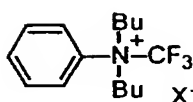
中心元素が窒素であるフルオロアルキルオニウム塩:

【0500】

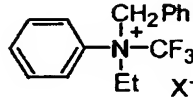
【化180】



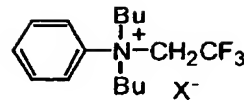
(N-1)



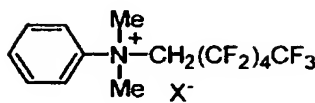
(N-2)



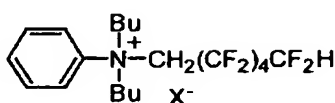
(N-3)



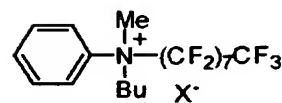
(N-4)



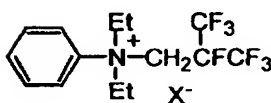
(N-5)



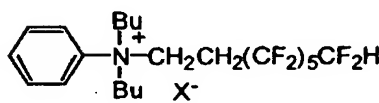
(N-6)



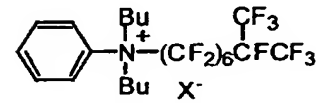
(N-7)



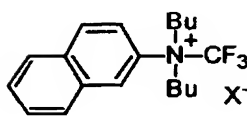
(N-8)



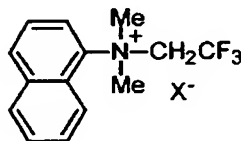
(N-9)



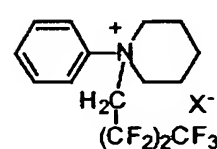
(N-10)



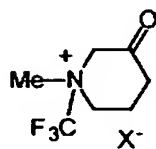
(N-11)



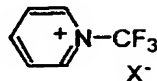
(N-12)



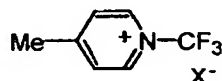
(N-13)



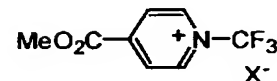
(N-14)



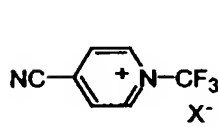
(N-15)



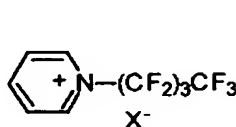
(N-16)



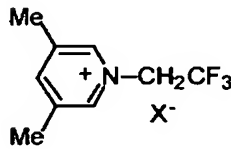
(N-17)



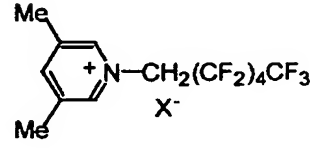
(N-18)



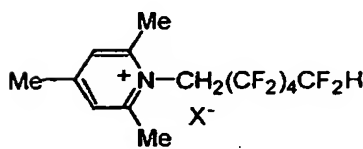
(N-19)



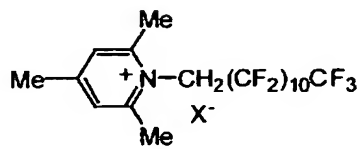
(N-20)



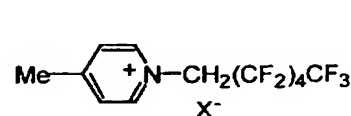
(N-21)



(N-22)



(N-23)



(N-24)

【 0 5 0 1 】

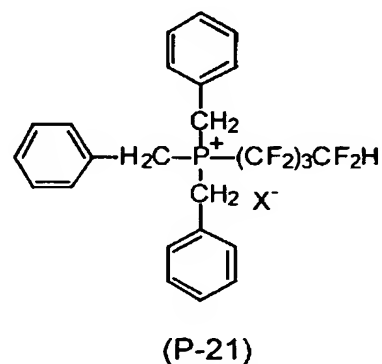
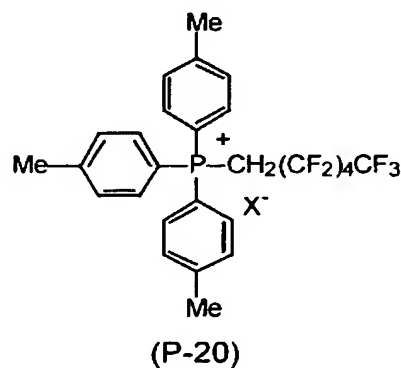
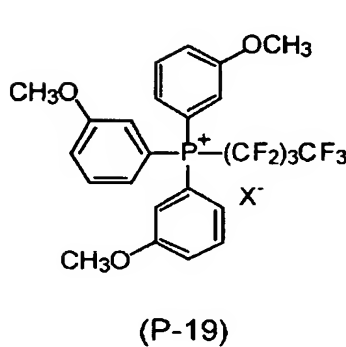
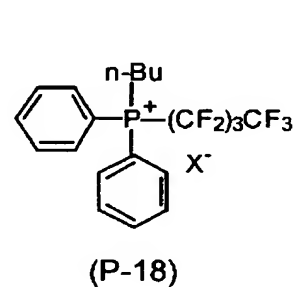
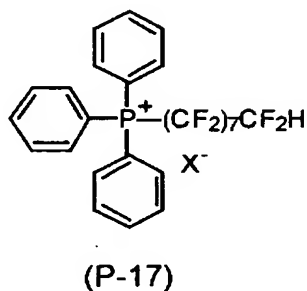
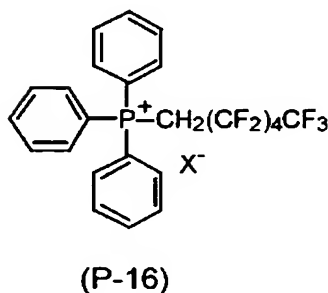
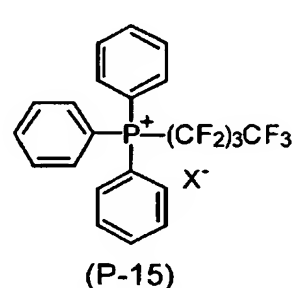
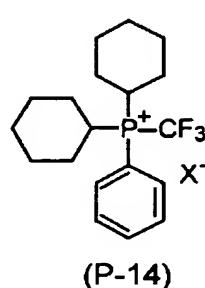
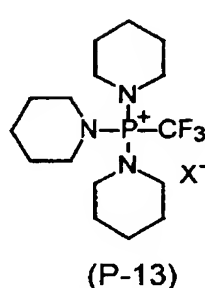
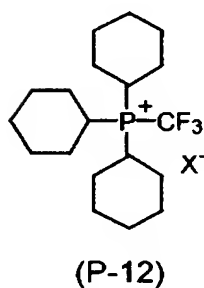
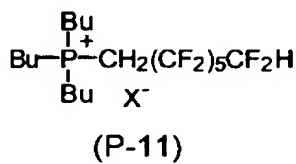
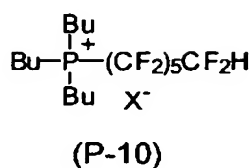
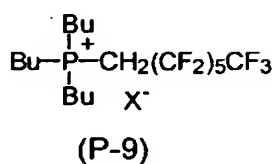
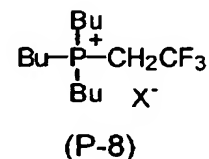
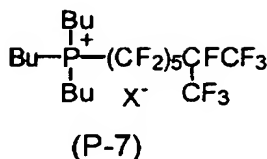
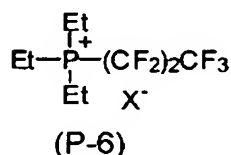
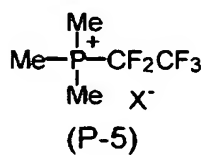
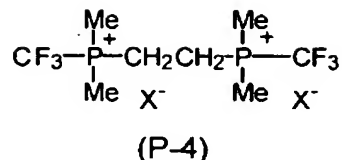
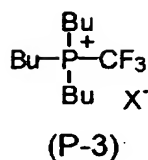
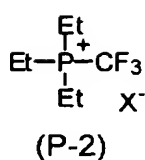
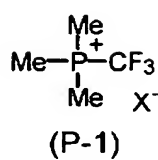
中心元素がリンであるフルオロアルキルオニウム塩：

【 0 5 0 2 】

・
・
・
・
・

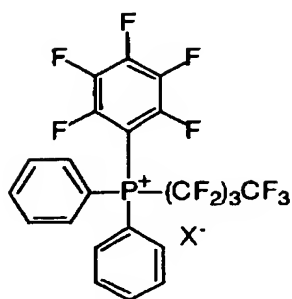
・
・
・

【化181】

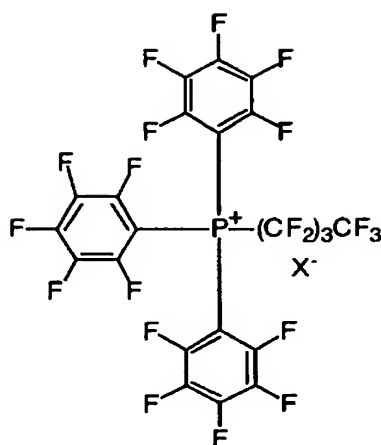


【0503】

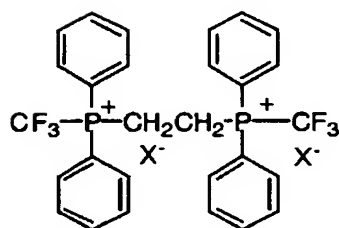
【化182】



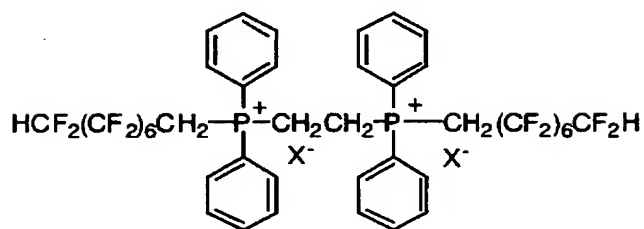
(P-22)



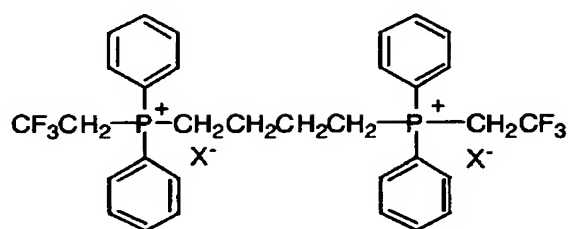
(P-23)



(P-24)



(P-25)



(P-26)

【0504】

これらの例示のフルオロアルキルオニウム塩におけるX-は、ブレンステッド酸の共役塩基である。ブレンステッド酸としては、トリフルオロメタンスルホン酸、テトラフルオロエタンスルホン酸、ペルフルオロブタンスルホン酸、ペルフルオロペンタンスルホン酸、ペルフルオロヘキサンスルホン酸、ペルフルオロオ

クタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸などのフルオロアルキルスルホン酸のほか、メタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、硫酸、フルオロスルホン酸、クロロスルホン酸、 HBF_4 、 HSbF_6 、 HPF_6 、 HSbCl_5F 、 HSbCl_6 、 HASF_6 、 HBCl_3F 、 HAlCl_4 などがあげられるが、これに限定されるわけではない。特に、強酸であり、フッ化水素や塩化水素を発生しないという点から、フルオロアルキルスルホン酸が好ましい。

【0505】

これら含フッ素アルキル基を有するオニウム塩は、それ自体真空紫外領域での透明性が高い点で好ましく、また一方では本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物における酸反応性基を有する含フッ素重合体(A)との相溶性が良好となる点で好ましい。

【0506】

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物における光酸発生剤の含有量は、酸反応性基を有する含フッ素重合体(A) 100重量部に対して0.1~30重量部が好ましく、さらには0.2~20重量部が好ましく、最も好ましくは0.5~10重量部である。

【0507】

光酸発生剤の含有量が0.1重量部より少なくなると、感度が低くなり、30重量部より多く使用すると光酸発生剤の光を吸収する量が多くなり、光が基板まで十分に届かなくなって、解像度が低下しやすくなる。

【0508】

また本発明のフォトレジスト組成物には、上記の光酸発生剤から生じた酸に対して塩基として作用できる有機塩基を添加してもよい。

【0509】

有機塩基の添加目的は、露光からPEBまでの間に光酸発生剤から発生した酸が移動してレジストパターンが寸法変動を起こすのを防ぐためである。したがって、上記のごとき光酸発生剤から生じた酸を中和しうる化合物であれば、特に限定されないが、塩基として無機化合物を用いると、パターン形成後、レジストを

除去した後に微量の残査が生じ、悪影響を与えることから、有機塩基が好ましい。有機塩基とは、含窒素化合物から選ばれる有機アミン化合物であり、具体的には、ピリミジン、2-アミノピリミジン、4-アミノピリミジン、5-アミノピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、2, 5-ジアミノピリミジン、4, 5-ジアミノピリミジン、4, 6-ジアミノピリミジン、2, 4, 5-トリアミノピリミジン、2, 4, 6-トリアミノピリミジン、4, 5, 6-トリアミノピリミジン、2, 4, 5, 6-テトラアミノピリミジン、2-ヒドロキシピリミジン、4-ヒドロキシピリミジン、5-ヒドロキシピリミジン、2, 4-ジヒドロキシピリミジン、2, 5-ジヒドロキシピリミジン、4, 5-ジヒドロキシピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2, 4, 5-トリヒドロキシピリミジン、2, 4, 6-トリヒドロキシピリミジン、4, 5, 6-トリヒドロキシピリミジン、2, 4, 5, 6-テトラヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4-ヒドロキシピリミジン、2-アミノ-5-ヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4, 5-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジヒドロキシピリミジン、4-アミノ-2, 5-ジヒドロキシピリミジン、4-アミノ-2, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4-メチルピリミジン、2-アミノ-5-メチルピリミジン、2-アミノ-4, 5-ジメチルピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジメチルピリミジン、4-アミノ-2, 5-ジメチルピリミジン、4-アミノ-2, 6-ジメチルピリミジン、2-アミノ-4-メトキシピリミジン、2-アミノ-5-メトキシピリミジン、2-アミノ-4, 5-ジメトキシピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジメトキシピリミジン、4-アミノ-2, 5-ジメトキシピリミジン、4-アミノ-2, 6-ジメトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-メチルピリミジン、2-ヒドロキシ-5-メチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 5-ジメチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 6-ジメチルピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4-メトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-5-メトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 5-ジメトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 6-ジメトキシピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 5-ジメトキシピリミジン、4-ヒドロキシ

ー2, 6-ジメトキシピリミジンなどのピリミジン化合物類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2, 6-ジメチルピリジン等のピリジン化合物類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、ビス(2-ヒドロキシエチル)イミノトリス(ヒドロキシメチル)メタンなどの炭素数1以上4以下のヒドロキシアルキル基で置換されたアミン類、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノールなどのアミノフェノール類などがあげられる。有機塩基としては、ピリミジン類、ピリジン類またはヒドロキシ基をもつアミン類が好ましく、特にヒドロキシ基をもつアミン類が好ましい。これらは単独で用いても2種以上を混合使用してもよい。本発明のフォトレジスト組成物における有機塩基の含有量は、光酸発生剤の含有量に対して、0.1~100モル%が好ましく、さらに好ましくは、1~50モル%である。0.1モル%より少ない場合は解像性が低く、100モル%よりも多い場合は、低感度になる傾向にある。

【0510】

また、本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物において、酸縮合性の官能基を有する含フッ素重合体(A)を用いてネガ型レジスト組成物とする場合、前記のように必要に応じて架橋剤を用いてもよい。

【0511】

使用する架橋剤としては特に制限なく、従来ネガ型レジストの架橋剤として慣用されているもののなかから任意に選択して用いることができる。

【0512】

たとえば、N-メチロール化メラミン、N-アルコキシメチロール化メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物などが好ましい具体例である。

【0513】

これらは単独で用いてもよいし、2種以上組合せて用いてもよい。なかでも該メラミン樹脂と尿素樹脂を組合せて用いるのが有利である。

【0514】

本発明のフォトレジスト(特にネガ型)組成物における、架橋剤の含有割合は、

酸反応性基を有する含フッ素重合体 (A) 100 重量部に対して 3～70 重量部、好ましくは 5～50 重量部、さらに好ましくは 10～40 重量部の範囲で選ばれるのがよい。3 重量部未満ではレジストパターンが形成されにくいし、70 重量部をこえると光透過性が低下し、解像度が低下しやすくなったり現像性が低下するため好ましくない。

【0515】

本発明のフォトレジスト組成物は必要に応じてさらに溶解抑制剤、増感剤、染料、接着性改良剤、保水剤などこの分野で慣用されている各種の添加剤を含有することもできる。化学増幅型レジストで酸を発生させるためには、水の存在が必要となるが、ポリプロピレングリコールなどの保水剤を少量存在させることにより、酸を効果的に発生させることができる。

【0516】

これら添加剤を用いる場合、それらの量は合計で組成物中の全固型分重量に対して 20 重量%程度までである。

【0517】

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物において、溶剤 (C) は、酸反応性の官能基を有する含フッ素重合体 (A)、光酸発生剤 (B)、および前述の例示の種々の添加剤を溶解し得るものであり、良好な塗装性 (表面平滑性、膜厚の均一性など) を得られるものであれば特に限定されず用いることができる。

【0518】

好ましい溶剤 (C) としては、たとえばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチルー 2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチルなどのエステル系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレング

リコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶媒、2-ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルアミノケトン、2-ヘプタノンなどのケトン系溶媒、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、クロロトルエンなどの芳香族炭化水素類あるいはこれらの2種以上の混合溶媒などがあげられる。

【0519】

またさらに、含フッ素重合体(A)の溶解性を向上させるために、必要に応じてフッ素系の溶剤を用いてもよい。

【0520】

たとえば $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (HCF C-141b)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2/\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ 混合物 (HCF C-225)、パーフルオロヘキサン、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)、メトキシーノナフルオロブタン、1,3-ビストリフルオロメチルベンゼンなどのほか、

【0521】

【化183】

$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ (n: 1~3の整数) 、

$\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ (n: 1~5の整数) 、

$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ 、

【0522】

などのフッ素系アルコール類、ベンゾトリフルオライド、パーフルオロベンゼン、パーフルオロ(トリブチルアミン)、 $\text{CClCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CFCl}_2$ などがあげられる。

【0523】

これらフッ素系溶剤も単独でも、またフッ素系溶剤同士、非フッ素系とフッ素系の2種以上を混合溶媒として用いてもよい。

【0524】

これらの溶剤(C)の量は、溶解させる固形分の種類や塗布する基材目標の膜

厚、などによって選択されるが、塗布のし易さという観点から、レジスト組成物の全固形分濃度が0.5～70重量%、好ましくは1～50重量%、特に5～30重量%となるように使用するのが好ましい。

【0525】

本発明の化学増幅型レジスト組成物の使用方法としては従来のフォトリソ技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行なうには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、紫外線、deep-UV、エキシマレーザー光、X線を所望のマスクパターンを介して照射するか、あるいは電子線により描画し、加熱する。ついでこれを現像液、たとえば1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

【0526】

なかでも本発明の化学増幅型レジスト組成物を用いることによって、真空紫外領域においても透明性の高いレジスト被膜（感光層）を形成できることが見出されている。それによって特に今後0.1 μm のテクノロジーノードを目指して開発中のF2レーザー（157 nm波長）を用いたフォトリソグラフィープロセスに好ましく利用できるものである。

【0527】

【実施例】

つぎに合成例、製造例、実施例などに基づいて本発明を説明するが、本発明はこれらの例に限られるものではない。

【0528】

合成例 1

（-COF基を有するノルボルネンの合成）

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えたガラス製の500 mlの四つ口フラスコにシクロペンタジエン136 gとヒドロキノン1.0 gを仕込み、0～5℃に冷却した。窒素気流下、 α -フルオロアクリル酸フルオライド（C

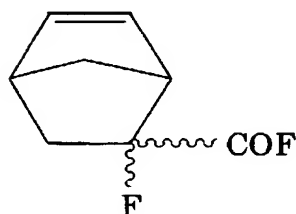
$\text{H}_2=\text{CFCOF}$) 233 g を 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で 3 時間攪拌した。

【0529】

反応混合物から減圧蒸留により、 $-\text{COF}$ 基を有するノルボルネン化合物である 5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルエステル:

【0530】

【化184】



【0531】

(融点 $73 \sim 75^\circ\text{C}$ / 45 mmHg) 360 g を得た (収率 90%)。

【0532】

この化合物について GC-Mass、 ^{19}F -NMR および ^1H -NMR で分析し、上記構造を同定した。

【0533】

実施例 1

(5-ノルボルネン-2-イル)トリフルオロメチルケトンの合成

温度計、3方コックを付けた冷却管および滴下ロートを備えた 100 ml 三口フラスコに 5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルエステル (endo と exo 混合物) 17 g (112 mmol) およびフッ化セシウム 0.45 g (3 mmol) を仕込み、窒素ガス雰囲気下水浴中で冷却した。フラスコ内の温度を $3 \sim 10^\circ\text{C}$ に保ちながら、攪拌下に CF_3SiMe_3 22 g (156 mmol) を 2 時間かけて滴下した。室温に戻し 3 時間攪拌した後、テトラブチルアンモニウムフロリドを 2 g (8 mmol) 加えて 1 時間攪拌した。反応溶液を氷水中に注ぎ、ジエチルエーテルで抽出を行なった。有機相を塩化カルシウムで乾燥した後、減圧蒸留により精製し (5-ノルボルネン-2-イル)トリフルオロメチルケトン 12 g

(収率 5 6 %、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルエステル基準)を得た。

【 0 5 3 4 】

このものはつぎの物性を有していた。

^{19}F -NMR (溶媒: CDCl_3): -78.0(s, CF_3 , exo体)、-78.3(s, CF_3 , endo体)

MS: 190(M^+), 121($\text{M}^+ - \text{CF}_3$), 66(C_5H_6)

IR: 1753 cm^{-1} (C=O)、1574 cm^{-1} (C=C)

【 0 5 3 5 】

実施例 2

(5 - ノルボルネン - 2 - イル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノールの合成

温度計、3方コックを付けた冷却管および滴下ロートを備えた100ml三口フラスコに(5 - ノルボルネン - 2 - イル)トリフルオロメチルケトン (endoとexo混合物) 12 g (64 mmol)、 CF_3SiMe_3 11 g (79 mmol) およびTFH 20 mlを仕込み、窒素ガス雰囲気下ドライアイスアセトンバス中で冷却した。フラスコ内の温度を -70°C 以下に保ちながら、攪拌下に1MテトラブチルアンモニウムフロリドのTHF溶液3 ml (3 mmol)をゆっくり滴下した。フラスコを室温に戻し3時間攪拌した後、5%塩酸を20 ml加えてさらに3時間攪拌を行なった。ジエチルエーテルで抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、有機相を塩化カルシウムで乾燥した。溶媒を留去した後、減圧蒸留により精製し(5 - ノルボルネン - 2 - イル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール 11 g (収率 65 %、(5 - ノルボルネン - 2 - イル)トリフルオロメチルケトン基準)を得た。

【 0 5 3 6 】

このものはつぎの物性を有していた。

^{19}F -NMR (溶媒: CDCl_3): -74.0 (q, CF_3 , endo体)、-74.9 (q, CF_3 , exo体)、-75.3 (q, CF_3 , endo体)、-76.8 (q, CF_3 , exo体)

MS: 260(M^+), 191 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$), 125, 97, 66(C_5H_6)

IR: 3510 cm^{-1} (O-H)、1579 cm^{-1} (C=C)

【0537】

実施例 3

(5-ノルボルネン-2-イル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールのワンポット合成

温度計、3方コックを付けた冷却管および滴下ロートを備えた100ml三口フラスコに5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルエステル (endoとexo混合物) 1.3g (8.5mmol)、 CF_3SiMe_3 6.1g (43mmol) およびヘキサン15mlを仕込み、窒素ガス雰囲気下氷浴中で冷却した。フラスコの温度を3~10℃に保ちながら、攪拌下に1M テトラブチルアンモニウムフロリドのTHF溶液2ml (2mmol)を4時間以上かけてゆっくり滴下した。フラスコを室温に戻し24時間攪拌した後、反応溶液を分析したところ、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルエステルが28%、(5-ノルボルネン-2-イル)トリフルオロメチルケトンが52%、(5-ノルボルネン-2-イル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールが20%であった。

【0538】

実施例 4

(2-フルオロ-5-ノルボルネン-2-イル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールのワンポット合成

温度計、3方コックを付けた冷却管および滴下ロートを備えた100ml三口フラスコに合成例1で合成した5-ノルボルネン-2-カルボン酸フルオリド (endoとexo混合物) 27.7g (168mmol) およびフッ化カリウム28g (482mmol)を仕込み、窒素ガス雰囲気下氷浴中で冷却した。フラスコ内の温度を3~10℃に保ちながら、攪拌下に CF_3SiMe_3 2g (436mmol)を2時間かけて滴下を行なった。室温に戻し一晩攪拌した。反応溶液を氷水中に注ぎ、ジエチルエーテルで抽出を行なった。有機相を水、希塩酸続いて飽和重曹水で洗浄した後、有機相を塩化カルシウムで乾燥した。減圧蒸留により精製し(2-フルオロ-5-ノルボルネン-2-イル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール50g (収率80%)を得た。

【0539】

このものはつぎの物性を有していた。

^{19}F -NMR (溶媒: CDCl_3) :

endo体: -156.7 (m, F), -72.3 (m, CF_3), -72.0 (m, CF_3)

exo体: -152.2 (m, F), -73.8 (m, CF_3), -72.5 (m, CF_3)

^1H -NMR (溶媒: CDCl_3) : 6.60 - 6.23 (1H, m, sp 2 CH), 6.10 - 5.86 (1H, m, sp 2 CH), 4.34 - 3.80 (1H, s broad, OH), 3.80 - 3.47 (m, 1H), 3.37 - 2.98 (1H, s), 2.98 - 2.54 (1H, s), 2.5 - 2.15 (1H, t), 2.10 - 1.61 (2H, m)

MS : 241 ($\text{M}^+ - \text{FH}_2\text{O}$), 221 , 201 , 66 (C_5H_6)

IR : 3500 cm^{-1} (O-H) 、 1590 cm^{-1} (C=C)

【0540】

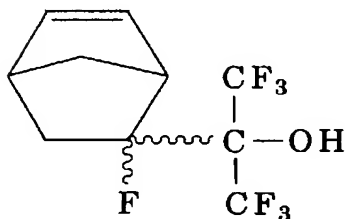
合成例 2

(保護基の導入)

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた 100 ml の四つ口フラスコにナトリウムハイドライド (60%純度) 3.5 g 、テトラヒドロフラン 10 ml を仕込み、内温を $5 \sim 10^\circ\text{C}$ に保ちつつ、実施例 4 で製造した $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 基を有するノルボルネン:

【0541】

【化185】



【0542】

の 2.1 g を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、室温にて 1.5 時間攪拌した。ついでクロロメチルエチルエーテル ($\text{ClCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$) 9.6 g を 1 時間かけて滴下し、滴下終了後、5 時間室温にて攪拌した。

【0543】

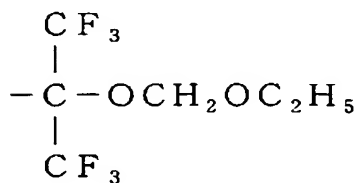
反応終了後、水を加え、エーテルにより有機物を抽出し、エーテル層を飽和NaHCO₃水にて水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

【0544】

乾燥後、エーテルを留去し、減圧蒸留にて、

【0545】

【化186】

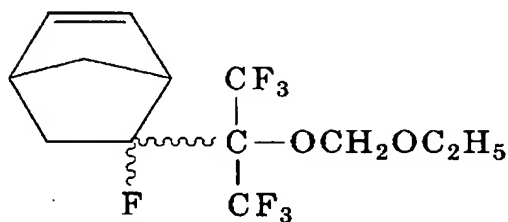


【0546】

基を有するノルボルネン化合物：

【0547】

【化187】



【0548】

(融点58～60℃/1.5mmHg) 20.5gを得た(収率77%)。

【0549】

この化合物についてGC-Mass、¹⁹F-NMRおよび¹H-NMRで分析し、上記構造を同定した。

【0550】

合成例3

(-COOC(CH₃)₃基を有するノルボルネンの合成)

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた300mlの四つ口フラスコにシクロペンタジエン61g、t-ブチル-α-フルオロアクリレート26g

、テトラヒドロフラン 5 0 m l およびハイドロキノン 0 . 1 g を仕込み、内温を 2 5 ℃ に保った。

【 0 5 5 1 】

窒素気流下、攪拌を行ないながら、ボロントリフルオライド・ジエチルエーテル錯体 4 . 0 g を滴下し、滴下終了後、室温にて 4 8 時間攪拌して反応させた。

【 0 5 5 2 】

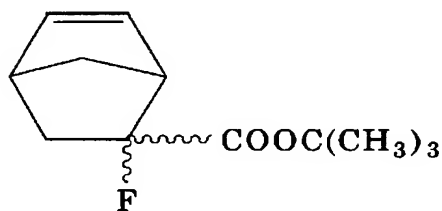
反応終了後、蒸留によりテトラヒドロフランを留去し、残留物を取り出し、水を加え、塩化メチレンにより有機物を抽出し、塩化メチレン層を 5 % N a H C O ₃ 水にて水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

【 0 5 5 3 】

乾燥後、有機層を分離し、塩化メチレンを留去した後、減圧蒸留にて、酸反応性基である - C O O C (C H ₃) ₃ 基を有するノルボルネン：

【 0 5 5 4 】

【 化 1 8 8 】



【 0 5 5 5 】

(融点 7 0 ~ 7 2 ℃ / 2 m m H g) 1 4 g を得た。

【 0 5 5 6 】

この化合物について G C - M a s s 、 ¹⁹F - N M R および ¹H - N M R で分析し、上記構造を同定した。

【 0 5 5 7 】

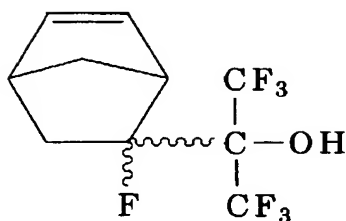
実施例 5

(T F E と O H 基含有含フッ素ノルボルネンとの共重合体の合成)

バルブ、圧力ゲージおよび温度計を備えた 3 0 0 m l のオートクレーブに実施例 4 で製造した O H 基含有含フッ素ノルボルネン：

【0558】

【化189】



【0559】

の20.7g、HCF C-141bの140ml、ビス(4-tertブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)1.5gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりTFE30.0gを仕込み、40℃にて12時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.96MPaG(9.7kgf/cm²G)から0.91MPaG(9.2kgf/cm²G)まで低下した。

【0560】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体4.1gを得た。

【0561】

この共重合体の組成比は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR分析の結果より、TFE/前記OH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体が50/50モル%の共重合体であった。

【0562】

GPC分析により数平均分子量は3500であった。

【0563】

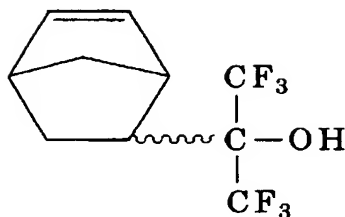
実施例6

(TFEとOH基含有含フッ素ノルボルネンとの共重合体の合成)

実施例5において実施例4で製造したOH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体に代えて実施例2で製造したOH基含有含フッ素ノルボルネン:

【0564】

【化190】



【0565】

の19.3gを使用したほかは実施例5と同様に反応を行なったところ、反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.95MPaGから0.92MPaGまで低下した。

【0566】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体3.7gを得た。

【0567】

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR分析の結果より、TFE/前記OH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体が50/50モル%の共重合体であった。

【0568】

GPC分析により数平均分子量は3400であった。

【0569】

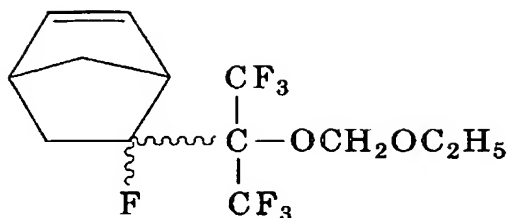
実施例7

(TFEと $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体との共重合体の合成)

実施例5において、実施例4で製造したOH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体に代えて、合成例2で合成した $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体：

【0570】

【化191】



【0571】

を26.2g使用したほかは実施例5と同様にして反応を行なったところ、反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.94MPaG (9.5kgf/cm²G) から0.91MPaG (9.2kgf/cm²G) にまで低下した。ついで実施例5と同様にして分離精製し、共重合体3.9gを得た。

【0572】

この共重合体の組成比は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR分析の結果より、TFE/前記-OCH₂OC₂H₅基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-2)が50/50モル%の共重合体であった。

【0573】

GPC分析により数平均分子量は2600であった。

【0574】

実施例8

(TFEと-OCH₂OC₂H₅基含有含フッ素ノルボルネン誘導体と2-ノルボルネンの共重合体の合成)

実施例5において、実施例4で製造したOH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体に代えて、合成例2で製造した-OCH₂OC₂H₅基含有含フッ素ノルボルネン誘導体を18.5gおよび2-ノルボルネン2.1gを使用したほかは実施例5と同様にして反応を行ない、ついで実施例5と同様にして分離精製し、共重合体4.3gを得た。

【0575】

この共重合体の組成比は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR分析の結果より、TFE/前記-OCH₂OC₂H₅基含有含フッ素ノルボルネン誘導体/2-ノル

ボルネンが 56 / 31 / 13 モル% の共重合体であった。

【0576】

GPC 分析により数平均分子量は 3200 であった。

【0577】

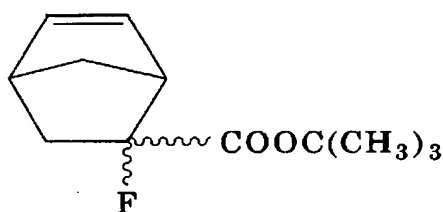
実施例 9

(TFE と -OH 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体と -COOC(CH₃)₃ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体の共重合体の合成)

バルブ、圧力ゲージ、攪拌器および温度計を備えた 500 ml のオートクレーブに実施例 4 で製造した -OH 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体の 3.1 g と合成例 3 で合成した -COOC(CH₃)₃ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体:

【0578】

【化 192】



【0579】

の 21.0 g、HCCF-141b の 250 ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP) 6.6 g を入れ、系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブより TFE 44 g を仕込み、40℃にて 12 時間浸とうして反応させた。

【0580】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 6.9 g を得た。

【0581】

この共重合体の組成比は、¹H-NMR および ¹⁹F-NMR 分析の結果より、TFE / -OH 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 / -COOC(CH₃)₃ 基含有

有含フッ素ノルボルネン誘導体が 54/9.2/36.8 モル%の共重合体であった。

【0582】

GPC 分析により数平均分子量は 2800 であった。

【0583】

実施例 10

(TFE と -OH 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体と -COOC(CH₃)₃ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体の共重合体の合成)

実施例 9 において、実施例 4 で製造した OH 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体の 9.2 g と合成例 3 で合成した -COOC(CH₃)₃ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体の 16.3 g を使用したほかは実施例 9 と同様にして反応を行ない、ついで実施例 9 と同様にして分離精製し、共重合体 7.2 g を得た。

【0584】

この共重合体の組成比は、¹H-NMR および ¹⁹F-NMR 分析の結果より、TFE/-OH 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体/-COOC(CH₃)₃ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体が 52/29/19 モル%の共重合体であった。

【0585】

GPC 分析により数平均分子量は 3300 であった。

【0586】

実施例 11

(157 nm は超での透明性の測定)

(1) 塗布用組成物の作製

実施例 5 ~ 10 で製造した各種含フッ素重合体を酢酸ブチルに 3% 濃度となるように溶解して塗布用組成物を調製した。

(2) コーティング

① 透明性測定用基材 (MgF₂) への塗布

MgF₂ の基板上に、各塗布用組成物をスピンコーターを用い、室温で 1000 回転の条件でコートした。塗布後 100℃ で 15 分間焼成し、透明な被膜を作製した。

②膜厚測定

MgF₂基板に代えてシリコンウエハーを用いた以外は上記と同じ条件でそれぞれの塗布用組成物を用いてシリコンウエハー上に被膜を形成した。

【0587】

AFM装置（セイコー電子（株）SPI3800）にて被膜の厚さを測定した。結果を表1に示す。

（3）真空紫外領域の透明性測定

①測定装置

- ・瀬谷一波岡型分光装置（高エネルギー研究機構：BL-7B）
- ・スリット 7/8-7/8
- ・検出器 PMT
- ・グレーティング（GII：ブレード波長160nm、1200本/mm）

光学系は、H. NambaらのRev. Sic. Instrum., 60（7）、1917（1989）を参照。

②透過スペクトルの測定

各塗布用組成物から（2）①の方法で得たMgF₂基板上に形成した被膜の200～100nmの透過スペクトルを上記の装置を用いて測定した。

【0588】

157nmにおける透過率と被膜の膜厚から分子吸光度係数を算出し、表1に示す。

【0589】

実施例12

（耐エッチング性の評価）

実施例5～10で製造した含フッ素重合体の10%酢酸ブチル溶液を調製し、Si基板上にスピナーで膜厚が200nmになるように塗布した。120℃で2分間プリベークした後、干渉膜厚計で膜厚を測定した。その後、ICP（誘導結合プラズマ）エッチング装置のチャンバー内に入れ、エッチングを行なった。エッチングガス（Ar/N₂/C₄F₈混合ガス）の圧力は10mTorr、プラズマ条件は上部電極が13.56MHz、900Wで、下部電極が400kHz

、100Wで行なった。エッチング時間は60秒間で行なった。

【0590】

エッチング後の膜厚を干渉膜厚計で測定し、エッチングレートを算出した。参照としてArFレーザー用リソグラフィーに用いられるレジスト（東京応化（株）製TArF-6a-63）を用いて同様にエッチングレートを求めて、それとのエッチングレートの比較で表わした。つまり、各数値は参照ポリマー（上記ArFレーザー用レジスト）のエッチングレートを1として、比率で示した。結果を表1に示す。

【0591】

実施例13

（現像液に対する溶解性の評価）

（1）保護基の脱離反応

実施例7～10の含フッ素重合体を用いて、ジクロロメタン溶媒を用い、トリフルオロ酢酸と反応させることにより、含フッ素重合体に含まれる各種保護基を脱離させた。

【0592】

85%以上脱保護し、OH基またはCOOH基へ変換されたことを¹H-NMRおよびIR分析により確認した。

（2）コーティング

実施例5～10で得た含フッ素重合体と、上記で得た脱保護後の含フッ素重合体の10%酢酸ブチル溶液を調製し、Si基板状に膜厚200nmとなるようにスピncerで塗布し、乾燥させた。

（3）溶解性の確認

乾燥後のSi基板を2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液に60秒間浸漬した。その後基板ごと取りだし、室温にて乾燥後、残膜の有無を目視で確認した。

【0593】

膜が残らないものを溶解性が○とする。結果を表1に示す。

【0594】

実施例 14

(1) 塗布用組成物の調製

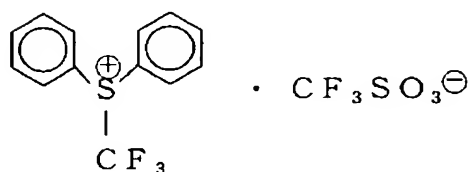
実施例 7～10 で製造した含フッ素重合体 (A) と重合体 (A) に対して 5 重量%の光酸発生剤 (B) を溶剤 (C) として酢酸ブチルに溶解させ重合体濃度 5 重量%に希釈した。

【0595】

なお光酸発生剤として S- (トリフルオロメチル) - ジベンゾチオフェニウム
トリフルオロメタンスルホネート

【0596】

【化193】



【0597】

を用いた。

(2) コーティング

Si 基板状に膜厚 200 nm となるようにスピncóターで塗布し、乾燥させた。

(3) 真空紫外領域の透明性の測定

実施例 11 と同様に行なった。157 nm における分子吸光度係数を表 1 に示す。

【0598】

【表 1】

表 1

含フッ素 重合体	実施例11 157nmでの吸光度係数 (μm^{-1})	実施例12 エッチングレート (対ArFレジスト)	実施例13		実施例14 157nmでの吸光度係数 (μm^{-1})
			現像液に対する溶解性 脱保護前	脱保護後	
実施例5	1.4	0.92	○	—	1.6
実施例6	1.8	0.96	○	—	2.0
実施例7	1.9	0.82	×	○	2.2
実施例8	2.0	0.86	×	○	2.3
実施例9	2.8	0.93	×	○	3.0
実施例10	2.3	0.90	○	○	2.5

【0599】

【発明の効果】

本発明の新規ノルボルネン誘導体を共重合成分として重合して得られる含フッ素重合体は、透明性に優れ、かつ耐ドライエッチング性が改善されており、F2

レーザー用の化学増幅型フォトリソグロ用ノ材料として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明性に優れ、かつ耐ドライエッチング性が改善されており、F2レーザー用の化学増幅型フォトレジスト用の材料を提供する。

【解決手段】 ノルボルネン骨格に直接含フッ素ケトン部位または含フッ素第3級アルコール部位が結合した新規ノルボルネン誘導体、それを共重合モノマーとして得られる含フッ素重合体、該含フッ素重合体と光酸発生剤と溶剤とからなる化学増幅型フォトレジスト組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 2 1 2 6 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル

氏 名

ダイキン工業株式会社